

PERIODICAL ROOM  
GENERAL LIBRARY  
UNIV. OF MICH.

# ANNALEN DER PHYSIK

GEGRÜNDET 1799 DURCH F. A. C. GREN  
UND FORTGEFÜHRT DURCH L. W. GILBERT,  
J. C. POGGENDORFF, G. u. E. WIEDEMANN,  
P. DRUDE

VIERTE FOLGE  
BAND 78 HEFT 6  
DER GANZEN REIHE 383. BANDES 6. HEFT

KURATORIUM:  
M. PLANCK, E. WARBURG

UNTER MITWIRKUNG  
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT  
HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK

MIT ZWEI TAFELN



L E I P Z I G

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen und der Verlagsbuchhandlung entgegengenommen. Im Jahre 1925 erscheinen die Bände 76, 77 und 78 à 8 Hefte. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.— zuzüglich Rm. —.80 für Porto bei direkter Zusendung für das Inland und Rm. 1.60 für das Ausland.

Ausgegeben im Dezember 1925.

## Inhalt.

	Seite
1. E. Rupp. Über das magnetische Verhalten der Phosphore .	505
2. G. Hansen. Die Feinstruktur der Balmerlinien. (Hierzu Tafel VI und VII). . . . .	558

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **München, Kolberger Straße 16.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft können die Annalen zu einem Vorzugspreis beziehen.

**Anderweitiger Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

**Zitate** sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.







# ANNALEN DER PHYSIK.

## VIERTE FOLGE. BAND 78.

### 1. *Über das magnetische Verhalten der Phosphore; von E. Rupp.*

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg.)

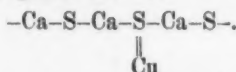
Als Bausteine der in den Phosphoren wirksamen Gebilde liegen auf Grund der Präparationsbedingungen vor: Das Erdalkaliatom, das Gattungsatom und das Schwermetallatom. Bereits die ersten grundlegenden Untersuchungen des Phosphoreszenz durch die Hrn. Lenard und Klatt<sup>1)</sup> zeigten, daß während des Glühprozesses die Moleküle Erdalkaliatom-Gattungsatom sich zu großen Molekülkomplexen zusammenlagern, in die in irgendeiner Weise das Schwermetallatom eingebaut ist. Diese Phosphoreszenzzentren sind die Träger der verschiedenen Erscheinungen, an denen die Phosphoreszenz so reich ist: Die Phosphoreszenzerregung, die Aufspeicherung und Abklingung, die Emission der verschiedenen Phosphorbanden, Ausleuchtung und Tilgung, Änderung der Dielektrizitätskonstanten und der Leitfähigkeit, Druckzerstörung und Zerstörung durch Kanalstrahlen, alle diese Tatsachen sollen in möglichst einheitlicher Weise aus dem Bau des Phosphoreszenzzentrums erklärt werden.

Ein Zentrenmodell, das zusammen mit der Auffassung der Phosphoreszenzerregung als lichtelektrischer Wirkung dieser Forderungen in weitgehendem Maße gerecht wird, konnte Hr. Lenard<sup>2)</sup> bereits 1909 entwickeln und in der Folgezeit in vielen Einzelheiten ergänzen. Danach setzt sich der Zentrenkomplex zusammen aus der Verbindung einer großen Zahl einzelner Erdalkalisulfidmoleküle in etwa ringförmiger Anordnung. Innerhalb dieses ringförmigen Gebildes ist an irgend-

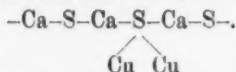
1) P. Lenard und V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 425. 1904 und sehr eingehend: Ausleuchtung und Tilgung IV. 1918.

2) P. Lenard, Über Lichtemission und deren Erregung. Heidelb. Akad. 1909. Ann. d. Phys. 31. S. 641. 1910.

ein Schwefelatom das phosphoreszenzfähige Metallatom angelagert, so daß sich schematisch<sup>1)</sup> ein  $\text{CaCu-}\alpha\text{-Phosphor}$  darstellen läßt durch folgende Formel:



Die Tatsache, daß ein und demselben Metallatom verschiedene Phosphorbanden zukommen, wird dabei zurückgeführt auf verschiedene Betätigung der Wertigkeit des Metallatoms. Z. B. läßt sich ein  $\text{CaCu-}\beta\text{-Zentrum}$  darstellen durch die Formel:



Die von Hrn. Lenard entwickelten Vorstellungen über den Zentrenbau hat in letzter Zeit Hr. Tomaschek<sup>2)</sup> ausgehend von der Phosphoreszenz der seltenen Erden noch durch die Annahme zu verfeinern gesucht, daß das Schwermetallatom nicht unmittelbar an ein Schwefelatom des Erdalkalisulfidmoleküls gebunden wird, sondern daß eine Sulfidverbindung des Schwermetallatoms sich bei der Präparation an ein Erdalkaliatom anlagert. Die verschiedenen Phosphorbanden werden dabei auf verschiedene Sulfidverbindungen des Schwermetallatoms zurückgeführt, wodurch unter anderem verständlich wird, wie chemisch so verschiedene Metalle wie Cu, Mn, Bi und Zn, sich ein und derselben Absorptionskantenserie<sup>3)</sup> zuordnen lassen.

Die bisher hauptsächlich bekannten Tatsachen der Erregung und Emission geben nur in indirekter Weise Auskunft über die Bausteine des Phosphorzentrums. Da eine chemische Analyse von vornherein ausgeschlossen erscheint, muß versucht werden, auf Grund physikalischer Eigenschaften der einzelnen Zentrenbestandteile einen Einblick in den Aufbau des Phosphorzentrums zu erlangen. Einen solchen Weg bietet die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der Phosphore. Wie man aus den Präparationsbedingungen weiß, sind die Phosphore magnetisch Gemische des diamagnetischen Grundmaterials, z. B.  $\text{CaS}$ , und der ebenfalls diamagnetischen Zusätze, z. B.

1) P. Lenard, a. a. O. S. 25.

2) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 65. S. 561. 1924.

3) S. F. Schmidt, Ann. d. Phys. 64. S. 713. 1921.

NaCl, in die ein teils diamagnetisches z. B. Cu, teils paramagnetisches (Mn) Schwermetallatom eingelagert wird.

Zur Charakterisierung des magnetischen Verhaltens eines Körpers dient vorteilhaft die Suszeptibilität  $\chi'$ , d. h. das magnetische Moment der Volumeneinheit, wenn im Körper das magnetische Feld 1 Gauß erzeugt wird. Mit der Permeabilität  $\mu$  steht  $\chi'$  in der Beziehung

$$\mu = 1 + 4\pi\chi'.$$

Bedeutet  $d$  das spezifische Gewicht des Körpers, so wird die *spezifische* Suszeptibilität  $\chi$  definiert als  $\chi = \chi'/d$ . In der vorliegenden Untersuchung wird stets diese spezifische Suszeptibilität angegeben, teils in absolutem Maß, teils, da es sich meist um Vergleiche der Suszeptibilität verschiedener Phosphore handelt, die unter gleichen Versuchsbedingungen ermittelt wurden, in relativem Maß (Skalenteile  $s$  des Ablesemikroskops). In diesem Fall werde von der relativen spezifischen Suszeptibilität gesprochen. Ferner gibt  $\bar{\chi} = \frac{\chi'}{d} A$ , wo  $A$  das Atomgewicht — bzw. das Molekulargewicht — den *Atommagnetismus* (Molekularmagnetismus) eines Stoffes an.

Der erste Teil vorliegender Untersuchung beschäftigt sich mit der experimentellen Feststellung des magnetischen Verhaltens der verschiedenen Phosphore und sucht empirische Beziehungen der magnetischen Suszeptibilität zu anderen für den Phosphor charakteristischen Größen, wie zur Ausbildung des Zentrenmoleküls überhaupt, zur Druckzerstörung, zu den verschiedenen Banden ein und desselben Metallatoms, zur Temperaturlage der Zentren, zum Metallgehalt, zur spektralen Lage der Linien der seltenen Erdphosphore und zum Erregungszustand der Zentren. Unter anderem konnte hierbei festgestellt werden, daß das erregte Zentrum sich paramagnetischer verhält als das unerregte. Ein größerer Abschnitt beschäftigt sich mit dem Atommagnetismus des Schwermetalls. Dabei wurde als besonders bemerkenswerte Tatsache gefunden, daß die diamagnetischen Schwermetallatome Cu, Ag, Bi in unternormalem Phosphoren Werte der diamagnetischen Atommagnetismen erreichen, die diejenige des reinen Metalls um das 1000fache übertreffen. Der zweite Teil sucht diese Kenntnisse zur Analyse des Zentrenbaus zu verwerten, wobei

das aus spektralen Beobachtungen erschlossene Zentrenmodell weitgehende Bestätigung erfährt, besonders hinsichtlich der Valenzbetätigung des Schwermetallatoms in den verschiedenen Banden. In einem 3. Teil wird das magnetische Moment eines einzelnen Phosphorzentrums ermittelt.

### Teil I.

#### 1. Die Untersuchungsmethode.

Ein zylindrischer Stab sei mittels zweier Fäden in horizontaler Lage in einem Magnetfeld aufgehängt. Das eine Ende des Stabes befinde sich im Magnetfeld der Stärke  $H$ , das andere im schwächeren Feld  $H_0$ , der Querschnitt des Stabes sei  $q$ , dann wirkt bei Anschalten des Magnetfeldes eine Kraft  $k$  auf den Stab in seiner Längsrichtung

$$k = \frac{\alpha'}{2} (H^2 - H_0^2) q.$$

Wird die Abstoßung (Heranziehung) des Stäbchens mit der Schwerkraft als Gegenkraft gemessen und ist der Ablenkungswinkel  $\alpha$ , wobei  $\sin \alpha = s'/l$  ( $l$  = Länge des Aufhänge drahts vom Aufhängepunkt bis zur Skala des Ablesemikroskops,  $s'$  = Ausschlag im Mikroskop in Zentimetern), so bestimmt sich die spezifische Suszeptibilität  $x$  nach der Gleichung:

$$x = \frac{2 \lambda g}{(H^2 - H_0^2)} \frac{s'}{l}.$$

Hier bedeutet  $\lambda$  die Länge des Stäbchens. Bezeichnet  $s_g$  und  $m_g$  Ausschlag im Mikroskop und Gewicht des Glasröhrchens, die für sich bestimmt werden können<sup>1)</sup>,  $s'$  und  $m'$  den Gesamtausschlag und die Gesamtmasse von Phosphor und Glasröhrchen,  $s$  und  $m$  Ausschlag und Masse des Phosphors, so gilt die Beziehung:

$$s' m' = s_g m_g + s \cdot m.$$

Bei Verwendung stets des gleichen Glasröhrchens ist der errechnete Ausschlag  $s$  bei gleicher Feldstärke ein unmittelbares Maß der spezifischen Suszeptibilität des Phosphors. Die in diesem Teil angegebenen Werte der Suszeptibilität des

1) Unter Berücksichtigung des meist vernachlässigbaren Luftfehlers.

Phosphors sind, wenn nicht besonders bemerkt, in dieser Weise ermittelte Relativwerte der spezifischen Suszeptibilität. Zur Untersuchung stand ein großer Weißscher Elektromagnet zur Verfügung. Die Polschuhe hatten die Form eines Kegelstumpfes, der Durchmesser ihrer Vorderfläche betrug 40 mm, ihr Abstand 10 mm. Die in diesem Abschnitt stets verwendete Feldstärke, gemessen mit Wismutspirale, war 18000 Gauß. Das eine Röhrchenende befand sich in diesem starken Feld, während die Feldstärke<sup>1)</sup> am anderen Röhrchenende etwa 3000 Gauß betrug. Das meist verwendete Glasröhrchen hatte eine Länge von 5,1 cm und einen Durchmesser von 0,51 cm. Die Länge des Aufhängedrahtes, ein Silberdraht von 0,1 mm Durchmesser, betrug 70 cm. Beobachtet wurde meist mit 5–10facher Vergrößerung des Ablesemikroskops.

## 2. Zentrenmolekül und Phosphorzentrum.

Ehe auf die Untersuchung der verschiedenen Phosphore eingegangen werden kann, ist zunächst notwendig, das magnetische Verhalten von Zentrenmolekül und Phosphoreszenzzentrum zueinander aufzuklären. Bekanntlich bilden sich in geglühtem CaS auch ohne Zusatz eines Schwermetalls große Zentrenkomplexe aus, die durch Druck wieder zerstört werden können. Die bei der Präparation der Phosphore verwendeten Erdalkaliverbindungen (CaS, SrO, auch ZnS) sind sämtlich diamagnetisch, ebenso die als Zusätze beigemischten Verbindungen (NaCl,  $K_2SO_4$ ,  $CaF_2$ ). Anders zum Teil die hinzugefügten Schwermetalle, wie Mn und Ni, die stark paramagnetische Eigenschaften haben. Um ungeglühtes und geglühtes Grundmaterial zu vergleichen, wurde elektrolytisch gereinigtes ZnS untersucht, und zwar einerseits gefälltes Zinksulfid und andererseits im Stickstoffstrom bei 1000° C geglühtes ZnS. Die Werte der spezifischen Suszeptibilität waren:

für ZnS gefällt      – 28 Sk.

für ZnS geglüht      – 22 Sk.

Das geglühte ZnS ist also gegenüber dem ungeglühten wesentlich paramagnetischer geworden. Da für ZnS die Möglichkeit besteht, daß infolge anderer Struktur der Kristallide im

1) Vgl. die Feldmessungen im Abschnitt Atommagnetismus.

geglühten ZnS eine Änderung des magnetischen Verhaltens eintritt, wurden weiter variierte Versuche mit CaS durchgeführt. Die Werte der spezifischen Suszeptibilität sind im folgenden zusammengestellt:

CaS geglüht	CaS + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> geglüht	CaS + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> druckzerstört
-14,0	-13,8	-16,2
CaSCu 1 n	CaSCu 1 n druckzerstört	CaSMn 1 n
-16,8	-17,0	-8,2
		CaSMn 1 n druckzerstört
		-15,0

Wir gehen aus vom elektrolytisch gereinigten und dann geglühten CaS, in dem also Zentrenmoleküle ausgebildet sind. Wird diesem Präparat auf 1 g CaS 0,1 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugesetzt, so wird es ein wenig (um 0,2 Sk.) paramagnetischer. Wird nun dieses mit Zusatz geglühte CaS druckzerstört, so daß die in ihm ausgebildeten Zentrenmoleküle größtenteils zerstört werden, so wird das druckzerstörte Präparat deutlich diamagnetischer (um -2,4 Sk.).

Jetzt wurde die einfach normale Cu-Menge zugegeben und das ganze geglüht<sup>1)</sup>, also ein richtiger CaCu-Phosphor hergestellt. Dieser Phosphor erwies sich um 3,0 Sk. diamagnetischer als reines CaS mit Zusatz. Das diamagnetische Cu verursacht also trotz der geringen zugesetzten Menge ein Diamagnetischerwerden des ganzen Präparats.<sup>2)</sup> In der gleichen Weise wurde ein 1-normaler Mn-Phosphor hergestellt. Hier stieg die Suszeptibilität um 5,6 Sk., wie es für das stark paramagnetische Mn bzw. für die ebenfalls paramagnetischen Mn-Verbindungen zu erwarten ist. Wurden nun diese Phosphore druckzerstört, so zeigten sich beide erheblich diamagnetischer und zwar CaCu um 1,0 Sk., CaMn sogar um 6,8 Sk. Mit dem Rückgang der Zentrenzahl tritt also auch hier wie bei CaS, ohne Metall geglüht, ein Rückgang eines paramagnetischen Gliedes auf. Dieses paramagnetische Glied ist offenbar an das Zentrenmolekül wie an das Phosphorzentrum gebunden, es kann im einfachsten Fall als ein dem Zentrenmolekül zukommender paramagnetischer Summand<sup>3)</sup> aufgefaßt werden.

1) Wird dieselbe Cu-Menge ohne Glühen zugemischt, so war keine Änderung der Suszeptibilität nachweisbar.

2) Vgl. Abschnitt 3.

3) Wahrscheinlich wird der Paramagnetismus des Gesamtzentrums mit dem Magnetismus der Zentrenbausteine in irgendeiner Weise gekoppelt sein, so daß er nur in erster Annäherung als Summand aufzufassen ist.

Der Unterschied im magnetischen Verhalten zwischen Zentrenmolekül und Phosphorzentrum besteht nun darin, daß im Phosphor zu dem paramagnetischen Summanden des gesamten Zentrenmoleküls ein weiterer durch das magnetische Verhalten des Schwermetallatoms, bzw. einer Verbindung des Schwermetallatoms, bestimmter diamagnetischer oder paramagnetischer Summand in das Zentrum eingelagert wird. So wird in das Zentrum des CaCu-Phosphor ein diamagnetischer Bestandteil eingelagert, der entweder dem Cu oder einer Cu-Verbindung zukommt. Entsprechend in das Zentrum des CaMn ein paramagnetischer Bestandteil. Bezeichnet  $s$  den Wert der Suszeptibilität des gesamten Phosphorzentrums, so kann man diese Gesamtsuszeptibilität für CaCu darstellen durch:

$$-s = -s_{\text{CaS}} - s_{\text{Na}_2\text{SO}_4} + s_{\phi} - s_{\text{Cu}} \dots$$

Dabei bedeuten die 2 ersten Summanden die Suszeptibilität von Grundmaterial und Zusatz,  $s_{\phi}$  die Suszeptibilität der Zentrenmoleküle, die hier mit dem Vorzeichen zu setzen ist, und  $s_{\text{Cu}} \dots$  die Suszeptibilität des Cu bzw. einer noch festzustellenden Cu-Verbindung. CaS ohne Metall enthält die 3 ersten Summanden, während im Phosphorzentrum noch der das Schwermetallatom enthaltende Summand hinzutritt.

### 3. Suszeptibilität und Metallgehalt.

Es entsteht nun die Aufgabe, näheres über die Einlagerung des Schwermetallatoms in das Phosphorzentrum zu erfahren. Dazu wurde zunächst die relative spezifische Suszeptibilität für eine Reihe einheitlich präparierter Phosphore mit verschiedenem Metallgehalt bestimmt.<sup>1)</sup> Die Phosphore CaCu, CaBi, CaMn hatten besonders die angegebene Hauptbande ( $\alpha$ ) entwickelt, während bei ZnS auch die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Bande deutlich war. Fig. 1 enthält die gemessenen Werte. Abszisse ist der Metallgehalt<sup>2)</sup> für je 1 g Phosphor in den an der jeweiligen Kurve angegebenen Einheiten. Normaler Metallgehalt ist durch Längsstriche hervorgehoben. Ordinate sind die Werte der relativen spezifischen Suszeptibilität. Betrachten

1) Von Hrn. Dr. R. Tomaschek zur Verfügung gestellt.

2) Über die Bestimmung der in den Zentren wirksam verwendeten Metallmenge vgl. S. 540.



wir zunächst die ZnMn-Phosphore. Der Wert des reinen, geglühten ZnS beträgt  $-100$  Sk., von hier steigt die Kurve mit wachsendem Mn-Gehalt äußerst steil zu größeren Werten der Suszeptibilität an. Erst bei weiter gesteigertem Metallgehalt wird der Anstieg flacher, wie aus der oberen Kurve deutlich zu ersehen. Bei noch erheblich mehr Mn (in der

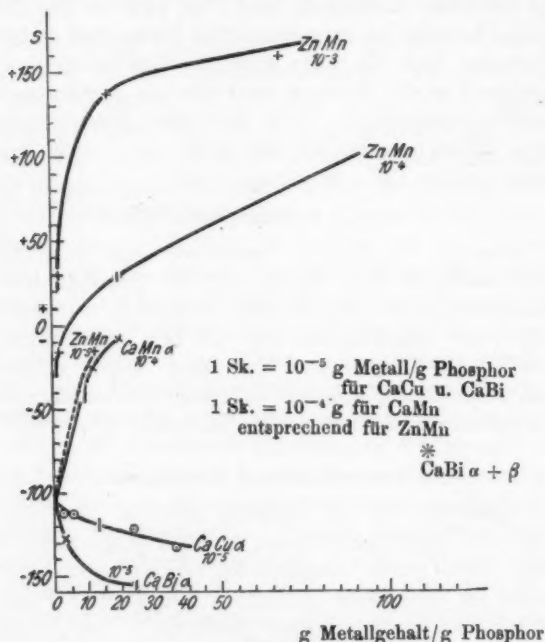


Fig. 1.

Kurve nicht mehr eingetragen) erhält man schließlich eine Suszeptibilität, die mit der des Mn-Sulfids nahe übereinstimmt (vgl. Abschnitt 8). Nun werden bei geringem Metallgehalt im Phosphor fast ausschließlich große Zentren ausgebildet; mit wachsendem Metallgehalt kommen aber immer mehr mittlere und kleinere Zentren hinzu bis schließlich der Phosphor nur noch ganz überwiegend Momentanleuchten zeigt. Der Anstieg der Suszeptibilitätskurve ist für große Zentren weit steiler als für kleine Zentren. Für ganz großen Metallgehalt, bei dem



keine Zentrenbildung mehr vorliegt, steigt die Kurve mit schwacher Krümmung weiter, wie es etwa einer Zumischung von Mn-Metall zum Phosphor entspricht. Der ZnMn-Phosphor mit dem größten in der Figur eingetragenen Mn-Gehalt ( $7 \cdot 10^{-2}$  g) leuchtet nicht mehr und ist dunkelrot gefärbt, ähnlich der Farbe des reinen Mn-Sulfids. Das Anwachsen der Suszeptibilität steht also offenbar in Zusammenhang mit der Zentrengröße; *den großen Zentren kommt ein erheblich größerer Paramagnetismus zu als den kleinen und Momentanzentren.*

Dieselbe Beziehung lehrt auch eine Betrachtung der CaS-Phosphore. Sowohl die Kurve für CaCu und CaBi wie die für CaMn geht aus vom Wert der Suszeptibilität des reinen geglühten CaS ( $-105$  Sk.). CaMn zeigt ein ähnliches Verhalten wie ZnMn, nur ist der Kurvenanstieg flacher, nimmt aber deutlich mit wachsendem Metallgehalt ab. Die Phosphore CaCu und CaBi weisen ein gerade umgekehrtes magnetisches Verhalten auf wie die Mn-Phosphore. Mit wachsendem Metallgehalt wird das ganze Phosphormaterial diamagnetischer. Für kleine Metallgehalte (große Zentren) fallen die Kurven etwas stärker, doch ist dieses Verhalten weit nicht so ausgeprägt wie bei den Mn-Phosphoren, besonders Cu zeigt eine nur geringe Änderung der Steilheit. Zum Paramagnetismus des Gesamtzentrums addiert sich also bei den Mn-Phosphoren ein mit wachsendem Metallgehalt zunehmender paramagnetischer Bestandteil, während bei den Cu- und Bi-Phosphoren ein solcher vom Metallgehalt abhängender Bestandteil zu subtrahieren ist. Dieser diamagnetische Bestandteil in CaCu und CaBi überwiegt offenbar den Paramagnetismus des Gesamtzentrums, so daß die Kurven der Suszeptibilität für diese Phosphore mit wachsendem Metallgehalt fallen.<sup>1)</sup>

Der 1-normale CaBi, bei dem die CaBi-Kurve anscheinend ihren unteren Grenzwert erreicht hat, emittiert außer der  $\alpha$ -Bande auch, wenn auch schwächer, die  $\beta$ -Bande des Bi. Ein 5n-CaBi, der die  $\beta$ -Bande besonders gut entwickelt hatte, ergab eine viel größere Suszeptibilität, wie der rechts in Fig. 1 eingetragene Wert zeigt. Es ist danach wahrscheinlich, daß

1) Eingehende Messungen der Suszeptibilität des vom Metallatom herrührenden Bestandteils vgl. S. 544.

der scheinbare untere Grenzwert der Suszeptibilität, wie ihn der 1n-CaBi-Phosphor aufweist, in Zusammenhang mit der Ausbildung der  $\beta$ -Zentren mit wachsendem Metallgehalt steht, daß also die Zentren der Bi- $\beta$ -Bande paramagnetischer sind als die der  $\alpha$ -Bande. Darüber soll die Untersuchung des nächsten Abschnitts Auskunft geben.

#### 4. Suszeptibilität und Phosphoreszenzbände.

Um das magnetische Verhalten der CaBi-Phosphore zu untersuchen, wurde die spezifische Suszeptibilität einer ausgewählten Reihe Phosphore<sup>2)</sup> gemessen. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Nr.	Metall	$LS_a$	$s$	Bemerkungen
120	0,023 n	843	-122	
<u>119</u>		826	-114	$\beta$ gut
<u>116</u>		776	-110	$\beta$ gut
118		587	-112	$\beta$ mittel
125		425	-110	wenig $\beta$
<u>126</u>		242	-100	viel $\beta$
128d		215	-96	viel $\beta$
129		168	-78	
114a		1995	-142	
114a			-138	lang geglüht
124	1 n	2020	-161	

Die erste Spalte gibt die von Hrn. Lenard verwendete Nummer des untersuchten Phosphor an. Unterstrichen sind diejenigen Nummern, die besonders hell und dauernd leuchten. In der 2. Spalte finden sich die Metallgehalte, wobei 1 n =  $2,10 \cdot 10^{-4}$  g Bi auf 1 g Phosphor. Die in der 3. Spalte verzeichneten Lichtsummen, 1 Minute nach Schluß der Erregung, sind seinerzeit von Hrn. Lenard für eine bestimmte Phosphorschicht ermittelt worden. Die 4. Spalte enthält die hier

2) Es sind dieselben Phosphore, die Hr. P. Lenard seinerzeit bei der absoluten Messung der Energieaufspeicherung (P. Lenard und W. Haussner, Heidelb. Akad. 1913) untersuchte. Für die freundliche Überlassung dieses wertvollen Materials möchte ich auch an dieser Stelle Hrn. Geheimrat Lenard meinen besten Dank aussprechen.

gemessenen Werte der spezifischen Suszeptibilität in relativem Maß. Schließlich bringt die letzte Spalte Bemerkungen über das Auftreten der  $\beta$ -Bande. Die Phosphore gleichen Metallgehalts sind in der Reihenfolge abnehmender Lichtsummen geordnet. Betrachten wir die Phosphore mit 0,023-n Metallgehalt.

Der Phosphor 120, der die größte  $\alpha$ -Lichtsumme hat, liefert auch den größten diamagnetischen Wert der Suszeptibilität. In dem Maße, wie die  $\alpha$ -Lichtsumme abnimmt, werden die Phosphore paramagnetischer. Aber die Zunahme des Paramagnetismus geht nicht parallel mit der Abnahme der Lichtsumme. Vielmehr muß die mehr oder weniger gute Ausbildung der  $\beta$ -Bande berücksichtigt werden. Die beiden Phosphore 119 und 116, die beide  $\beta$  gut entwickelt haben, sind paramagnetischer als 120, während 118, der  $\beta$  mittel hat, trotz kleinerer  $\alpha$ -Lichtsumme wieder diamagnetischer als 116 ist. In verstärktem Maße zeigt 125 diese Beziehung. Trotzdem seine  $\alpha$ -Lichtsumme auf nahe die Hälfte von 119 gefallen ist, ist seine Suszeptibilität noch nahe so groß wie die von 119, ein deutlicher Einfluß der bei 125 wenig entwickelten  $\beta$ -Bande. Die beiden Phosphore 126 und 128d haben viel  $\beta$  und sind entsprechend auch die paramagnetischsten der Reihe. Dem Phosphor 129 wurde außer Bi noch  $6 \cdot 10^{-6}$  g Fe zugegeben. Über sein Verhalten vgl. S. 530. Die Phosphore 114 und 124 mit mehr Bi-Metall, also auch mehr  $\alpha$ -Lichtsumme, sind wieder viel diamagnetischer als die Phosphore der ersten Gruppe. Allgemein sieht man aus Tab. 1: *Der diamagnetische Wert der Suszeptibilität der CaBi-Phosphore steigt mit wachsender  $\alpha$ -Lichtsumme; und ferner: Die  $\beta$ -Zentren verhalten sich gegenüber den  $\alpha$ -Zentren deutlich paramagnetischer.* Das Bi-Atom in seiner Bindung im  $\beta$ -Zentrum zeigt also ein erheblich paramagnetischeres Verhalten als in seiner Bindung im  $\alpha$ -Zentrum.

Um über diese Beziehungen zwischen Suszeptibilität und Phosphoreszenzbande zu quantitativen Aussagen zu kommen, wurde für eine Reihe CaCu Phosphor, deren einzelne Proben verschieden gut die  $\alpha$ - wie die  $\beta$ -Bande entwickelt hatten, einesteiis die relative spezifische Suszeptibilität bestimmt, andernteils die im Phosphore aufgespeicherte Lichtsumme gemessen und zwar gesondert für die  $\alpha$ -Bande wie für die  $\beta$ -Bande.

Dazu wurde der zu untersuchende Phosphor mit einer Eisenlampe voll erregt, dann 1 Minute nach Schluß der Erregung mittels lichtelektrischer Zelle, vor die ein passendes Grünfilter gesetzt war, die Lichtsumme der  $\alpha$ -Bande bestimmt; darauf wurde der Phosphor in gleicher Weise erregt und jetzt ein Blaufilter vor die Zelle gebracht, das nur das blaue Licht der  $\beta$ -Bande zur Messung kommen ließ. Die erhaltenen Werte der spezifischen Suszeptibilität in relativem Maß und die der Lichtsumme für  $\alpha$ - und  $\beta$ -Zentren sind in der Tab. 2 zusammen-

Tabelle 2.

$s$	$Ls_\alpha$	$Ls_\beta$
-28	28	0
-13	21	12
-10,5	12	32
-7,2	5	58
-1,8	0	67

gestellt.  $s$  bezeichnet die relative spezifische Suszeptibilität  $Ls_\alpha$  und  $Ls_\beta$  die Lichtsumme<sup>1)</sup> der in den verwendeten Phosphoren entwickelten  $\alpha$ - und  $\beta$ -Zentren, 1 Minute nach Schluß

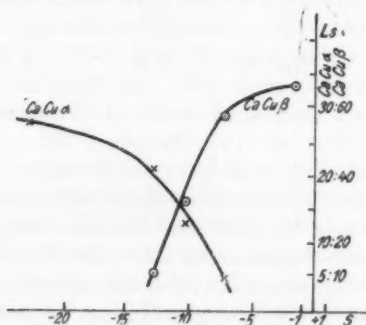


Fig. 2.

der Erregung. Dieselben Werte sind in Fig. 2 nochmals graphisch dargestellt. Man erkennt unermittelbar: Je mehr

1) Die Lichtsummenwerte der  $\beta$ -Bande sind infolge der weit größeren Empfindlichkeit der verwendeten K-Zelle für Blau größer als die der  $\alpha$ -Bande, in absolutem Maß wahrscheinlich erheblich kleiner.

der Paramagnetismus des Phosphors zunimmt, um so mehr nimmt die Lichtsumme der  $\alpha$ -Bande ab; hingegen steigt die Lichtsumme der  $\beta$ -Bande mit zunehmendem Paramagnetismus. In das Zentrenmolekül wird also bei der Präparation des  $\text{CaCu}\beta$ -Phosphors ein Bestandteil eingelagert, der paramagnetischer ist als der bei der Präparation des  $\text{CaCu}\alpha$ -Phosphor in das Zentrenmolekül eingelagerte Bestandteil. Vergleichen wir dieses Verhalten mit bekannten Werten der Suszeptibilität der Cu-Verbindungen, die als Bausteine des Phosphorzentrums mit großer Wahrscheinlichkeit in Betracht kommen, also mit  $\text{CuS}$  und  $\text{Cu}_2\text{S}$  für Sulfidphosphor. Nach St. Meyer ist der Wert des Molekularmagnetismus für

$$\text{CuS} \quad -0,15 \cdot 10^{-6} \qquad \text{Cu}_2\text{S} \quad -0,23 \cdot 10^{-6}$$

Die einwertige Cu-Verbindung ist also paramagnetischer als die zweiwertige Verbindung. Bezeichnet man mit  $s_{\text{CuS}}$  die spezifische Suszeptibilität von  $\text{CuS}$  bzw. mit  $s_{\text{Cu}_2\text{S}}$  die von  $\text{Cu}_2\text{S}$ , so ist  $s_{\text{Cu}_2\text{S}} > s_{\text{CuS}}$ .

Vergleichen wir damit das magnetische Verhalten der  $\text{CaCu}$ -Phosphore. Es sei  $s_\alpha$  die spezifische Suszeptibilität von  $\text{CaCu}\alpha$ , entsprechend  $s_\beta$  diejenige von  $\text{CaCu}\beta$ , dann zeigen die Messungen  $s_\beta > s_\alpha$ .

Der gesamte Magnetismus des  $\alpha$ -Zentrums läßt sich näherungsweise darstellen durch die Summe:

$$-s_\alpha = -s_{\text{CaS}} + s_\phi - s_{\text{Cu}} \dots$$

$$-s_\beta = -s_{\text{CaS}} + s_\phi - s'_{\text{Cu}} \dots$$

Ebenso für die  $\beta$ -Zentren.

Damit  $s_\beta > s_\alpha$  sein kann, muß der dem  $\beta$ -Zentrum zukommende Summand  $s'_{\text{Cu}} \dots > s_{\text{Cu}} \dots$  sein, größer als der dem  $\alpha$ -Zentrum zukommende Summand  $s_{\text{Cu}} \dots$ . Diese Bedingung stimmt aber überein mit dem Verhalten von  $\text{CuS}$  zu  $\text{Cu}_2\text{S}$ , denn es ist  $s_{\text{Cu}_2\text{S}} > s_{\text{CuS}}$ . Hieraus können wir mit großer Wahrscheinlichkeit den Schluß ziehen: In das Zentrenmolekül des  $\text{CaS}$  wird bei Präparation des  $\text{CaCu}\alpha$ -Phosphors das Metallatom in Form der Verbindung  $\text{CuS}$  eingelagert, in den Zentren des  $\text{CaCu}\beta$ -Phosphors liegt die einwertige Verbindung  $\text{Cu}_2\text{S}$  als Bestandteil vor.

Nun gehört der  $\text{CaCu } \alpha$ -Phosphor zur Absorptionskantenreihe 2. Art in der Bezeichnung von Hrn. Schmidt<sup>1)</sup>, der  $\text{CaCu } \beta$ -Phosphor jedoch gehört zur Serienart 4. Obiger Schluß läßt damit folgende, noch zu verfolgende Erweiterung zu: *In den Zentren der Serienart 2 ist das phosphoreszenzfähige Metallatom in Form seiner zweiwertigen Sulfidverbindung eingelagert ( $\text{CuS}$ ); in die Serienart 4 ist das Schwermetallatom in Form seiner einwertigen Sulfidverbindung eingelagert ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ).* Für die Serienart 1 haben wir nach sonstiger Kenntnis eine dreiwertige Verbindung des Metallatoms zu erwarten.<sup>2)</sup> Um hierüber Aufschluß zu erlangen, wurden zwei Nickelphosphore auf ihr magnetisches Verhalten untersucht. Der eine zeigte sehr rein die rote  $\alpha$ -Bande.  $\text{CaNi } \alpha$  gehört seiner Erregungsverteilung nach in die Serienart 2. Der andere hatte die gelbe  $\beta$ -Bande recht gut entwickelt. Wie aus der Erregungsverteilung von  $\beta$  zu ersehen<sup>3)</sup>, gehört  $\text{CaNi } \beta$  in Serienart 1. Über die in diesem Phosphor verwendete Metallmenge war nur so viel bekannt, daß der  $\text{CaNi } \beta$ -Phosphor eine größere Metallmenge enthielt als der  $\alpha$ -Phosphor ( $\beta$  erscheint erst bei größeren Metallmengen). Für diese Phosphore fand sich als Wert der relativen spezifischen Suszeptibilität:

$$\text{CaNi } \alpha \quad \quad \quad - \quad 8 \text{ Sk.}$$

$$\text{CaNi } \beta \quad \quad \quad - \quad 48 \quad "$$

Obwohl die in  $\text{CaNi } \beta$  zugefügte Metallmenge größer ist als die in  $\alpha$ , ist der erstere Phosphor weit diamagnetischer als der letztere; es kann daher in den Phosphoren nicht nur keine in Betracht kommende Ni-Menge als freies Metall vorhanden sein, sondern es muß das Nickel in beiden Fällen jedenfalls in ganz verschiedenen Bindungen vorliegen.

1) F. Schmidt, Ann. d. Phys. 64. S. 731. 1921.

2) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 75. S. 593. 1924.

3) S. Lenard u. V. Klatt, a. a. O., wo als Dauererregungsstellen die Wellenlängen 360 und 250  $m\mu$  angegeben sind. Gehört der Phosphor der Serienart 1 an, so muß das Verhältnis  $\frac{360}{250} = 1,44$  der Wellenlängen dieser Erregungsmaxima übereinstimmen mit dem für  $d_1$  und  $d_2$  bekannten Verhältnis von  $\text{CaBi}$   $\frac{113}{77} = 1,46$ . Die Übereinstimmung der beiden Verhältniszahlen zeigt, daß damit  $\text{CaNi } \beta$  ebenfalls in Serienart 1 gehört. Dasselbe läßt sich auch für  $\text{CaMn } \beta$  nachweisen.

Nach St. Meyer beträgt der Wert des Molekularmagnetismus der in ihrem magnetischen Verhalten den Sulfidverbindungen analogen Oxydverbindungen<sup>1)</sup> des Nickels:

$$\begin{array}{ll} \text{NiO} & + 3,4 \cdot 10^{-3}, \\ \text{Ni}_2\text{O}_3 & + 1,5 \cdot 10^{-3}. \end{array}$$

Mit entsprechenden Bezeichnungen wie oben für CaCu folgt  $s_\alpha > s_\beta$  und  $s_{\text{NiS}} > s_{\text{Ni}_2\text{S}_3}$ , so daß man hieraus für CaNi schließen kann: In den  $\alpha$ -Zentren des CaNi  $\alpha$ -Phosphors liegt Nickel in zweiwertiger Bindung vor und in den  $\beta$ -Zentren in dreiwertiger. Über die CaNi  $\gamma$ -Zentren vgl. nächster Abschnitt.

##### 5. Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität.

Das Temperaturverhalten einer chemischen Verbindung mit diamagnetischen und paramagnetischen Bestandteilen ist im allgemeinen darstellbar durch die Gleichung:

$$x = A + B\theta + \frac{C}{\theta},$$

wobei  $\theta = T + A$  (absolute Temperatur) und  $A, B, C$  charakteristische Konstanten. Für rein diamagnetische Stoffe ist im allgemeinen  $B = C = 0$ , doch gibt es sehr viele diamagnetische Stoffe, bei denen mit steigender Temperatur der Diamagnetismus linear zunimmt, also  $B = 0$  wird. Paramagnetische Stoffe befolgen in weitgehendem Maße das Curiesche Gesetz  $x\theta = \text{const.}$

Ist mit der Ausbildung der Phosphorzentren ein paramagnetischer Summand verbunden, so ist zu erwarten, daß dieser Paramagnetismus in dem Maße abnimmt, wie die Zentren mit steigender Temperatur sich ihrem oberen Momentanzustand nähern, wobei ein Zerfall der Zentren eintritt. Der Ausdruck  $C/\theta$  würde dann für Temperaturen über dem oberen Momentanzustand verschwinden. Um hierüber möglichst umfassendes Material zu sammeln, wurde eine große Reihe verschiedener Phosphore untersucht: CaBi  $\alpha + \beta$ , SrBi  $\alpha$ , BaBi  $\alpha$ ; CaCu  $\alpha$ , CaCu  $\beta$ , CaCu  $\alpha + \beta + \gamma$ , BaCu  $\alpha$ ; CaNi  $\alpha$ , CaNi  $\gamma + \beta$ , CaSm, CaO(Cu); ZnMn, ZnCu. Bei den ZnS-Phosphoren wurde

1) Es gilt, soweit das Zahlenmaterial reicht: Ist die zweiwertige Oxydverbindung eines Metalls paramagnetischer als die dreiwertige, so ist auch die zweiwertige Sulfidverbindung desselben Metalls paramagnetischer als die dreiwertige Sulfidverbindung.



hierbei eine Abhängigkeit des magnetischen Verhaltens vom Erregungszustand des Phosphors festgestellt, derart, daß der erregte Phosphor stets etwas paramagnetischer ist als der unerregte. Schließlich wurde noch die Phosphoreszenz des Eisenatoms einer Untersuchung unterworfen.

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des magnetischen Verhaltens wurde der Phosphor mit Glasröhrchen im Heißluftbad erwärmt. Die Temperatur wurde in unmittelbarer Nähe des Röhrchens mit einem Thermoelement aus Pt-PtRh gemessen, nachdem möglichst Temperaturgleichgewicht eingetreten war. Die möglichen Fehler der Temperaturmessung betragen schätzungsweise  $5^{\circ}$  unterhalb  $300^{\circ}$ , darüber bis  $10^{\circ}$  C. Luftströmungen waren durch Abdecken des den Phosphor umschließenden, elektrisch erhitzten Messingkästchens unmerklich gemacht. Der Polabstand war auf 18 mm vergrößert, die Feldstärke betrug 12000 Gauss. Von Zimmertemperatur angefangen wurden etwa alle  $20^{\circ}$  C die Ablenkungen des Phosphors nach Einschalten des Magnetfeldes gemessen und daraus, wie oben S. 508, die relativen Werte der spezifischen Suszeptibilität ermittelt, wobei die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität des Glasröhrchens für sich bestimmt worden war. Die Meßergebnisse sind in den folgenden Kurven niedergelegt. Abszisse ist dabei stets die Temperatur in Celsiusgraden, Ordinate die relative spezifische Suszeptibilität.

#### Ergebnisse.

*CaS und CaO.* Reines, nach Art eines Phosphors geglühtes CaS, das bei der Erregung mit der Eisenlampe kaum merklich nachleuchtete, zeigte nur geringe Änderung seines magnetischen Verhaltens. Seine Suszeptibilität fiel fast linear zwischen 20 und  $300^{\circ}$  von  $-58$  auf  $-61$ , die geringste Änderung von allen hier untersuchten Stoffen. Die Änderung von geglühtem CaO, das infolge geringer Cu-Beimischung schwach grünlich leuchtete, ist in Fig. 5 eingezeichnet. Auch hier ist der Gang mit der Temperatur gering, erst wenig, dann etwas stärker abnehmend. Diese geringen Änderungen in beiden Grundmaterialien lassen keine eindeutigen Schlüsse über das Verhalten der Zentrenmoleküle allein zu. Es scheint aber, daß die Zentrenmoleküle erst bei Temperaturen gänzlich



zerfallen sind, die ziemlich über dem oberen Momentanzustand der meisten Phosphore liegen.

*Bi-Phosphore.* Die untersuchten Bi-Phosphore hatten normalen Metallgehalt, emittierten hauptsächlich die  $\alpha$ -Bande, nur CaBi hatte auch deutlich  $\beta$ -Zentren entwickelt. Für reines Sulfid nimmt die Suszeptibilität ab in der Reihenfolge:



Daß hier der Magnetismus des CaBi größer ist als der des SrBi, liegt offenbar daran, daß CaBi in stärkerem Maße  $\beta$ -Zentren entwickelt hat, die, wie schon festgestellt werden konnte<sup>2)</sup>, sich paramagnetischer verhalten als die  $\alpha$ -Zentren.

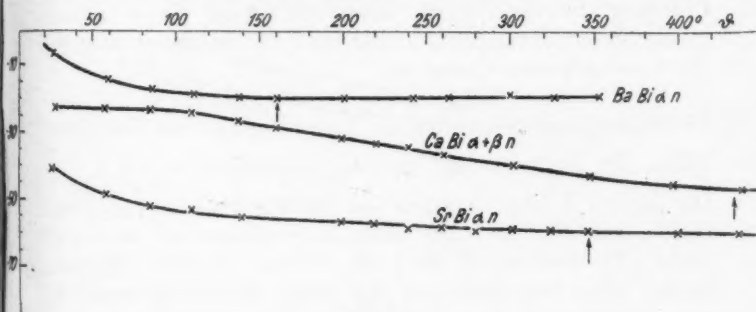


Fig. 3.

Ein besonders einheitliches Verhalten zeigt die Suszeptibilität der Phosphore BaBi und SrBi. Beide Kurven lassen sich darstellen durch Gleichungen der Form  $x = A + \frac{C}{\theta}$ . Der paramagnetische Bestandteil verschwindet für BaBi bei 160° C, für SrBi bei 350° C, von diesen Temperaturen ab tritt keine merkliche Abnahme der Suszeptibilität mehr auf. Bei CaBi ist der Verlauf der Kurve verwickelter, wohl infolge Auftretens der  $\beta$ -Zentren, doch kann man auch hier feststellen, daß die Suszeptibilität von 430° C aufwärts sich nicht mehr viel ändert. Vergleichen wir diese Temperatur des Verschwindens des paramagnetischen Zentrenbestandteils mit der Temperaturlage des

1) Vgl. Abschnitt 6.

2) Vgl. S. 514.

oberen Momentanzustandes dieser Phosphore. Der obere Momentanzustand tritt ein für  $\text{CaBi } \alpha$  bei  $400^\circ$ ,  $\text{CaBi } \beta$   $450^\circ$ ; für  $\text{SrBi } \alpha$   $350^\circ$ ; für  $\text{BaBi } \alpha$  bei  $170^\circ \text{ C.}^1)$  Der Vergleich lehrt, daß das Verschwinden des paramagnetischen Bestandteils in den Zentren zusammenfällt mit dem Übergang dieser Zentren in ihren oberen Momentanzustand. Damit ist auch der Beweis gewonnen, daß dem Phosphorzentrum als Ganzes ein paramagnetisches Verhalten zukommt, das in dem Maße verschwindet, wie mit wachsender Temperatur immer mehr Zentren zerfallen oder infolge der Wärmebewegung des gesamten Phosphormaterials in ihrem Bestreben, sich zum Magnetfeld zu orientieren, gehindert werden. Diese Eigenschaft der Zentren, mit dem Übergang in den oberen Momentanzustand ihren Paramagnetismus zu verlieren, zeigen auch die folgenden Kurven der verschiedensten Phosphore.

*Cu-Phosphore.* Ein einfaches Verhalten liegt hier bei den Phosphoren  $\text{CaCu } \alpha$  und  $\text{BaCu } \alpha$  vor, besonders die Suszeptibilität des letzteren folgt gut der Darstellung  $x = A + \frac{C}{\theta}$ . Die Kurven bleiben konstant bei  $\text{BaCu } \alpha$  von  $150^\circ$  an, bei  $\text{CaCu } \alpha$  von  $300^\circ$  an. Der obere Momentanzustand wird erreicht<sup>2)</sup> für  $\text{BaCu } \alpha$  bei  $160^\circ$ , für  $\text{CaCu } \alpha$  bei  $350^\circ$ . Wieder stimmt diese Temperaturlage des oberen Momentanzustandes nahe überein mit dem Verschwinden des paramagnetischen Bestandteiles in den Phosphorzentren. Die beiden anderen  $\text{CaCu}$ -Phosphore lassen, soweit die Messungen gehen, noch keine Konstanz der Suszeptibilität erkennen. Für  $\text{CaCu } \beta$  liegt die Temperatur des oberen Momentanzustandes bei  $400^\circ$ , so daß Konstantbleiben der Suszeptibilitätskurve erst von dieser Temperatur ab zu erwarten wäre. Auffallend ist die Gestalt der Kurve von  $\text{CaCu } \beta$  gegenüber den Kurven der  $\text{Cu } \alpha$ -Phosphore. Sie fällt für niedrige Temperaturen langsam und erst für höhere stärker, sie ist also nach oben konvex. Ein ganz entsprechendes Verhalten zeigte auch der schon besprochene  $\text{CaBi}$  und dieses Verhalten begegnet uns beim  $\text{CaNi } \gamma$ -Phosphor wieder. Es ist daher wahrscheinlich, daß

1) Vgl. P. Lenard u. V. Klatt a. a. O.

2) Vgl. hier wie im folgenden die Angaben des oberen Momentanzustandes: P. Lenard u. V. Klatt.

hier eine besondere Eigentümlichkeit der  $\beta$ -Zentren in den Phosphoren  $\text{CaBi}$  und  $\text{CaCu}$   $\beta$  vorliegt, bzw. der  $\gamma$ -Zentren in  $\text{CaNi}$   $\gamma$ . In allen drei Fällen handelt es sich um sogenannte Hitzebanden, deren oberer Momentanzustand höher liegt als der der Haupt( $\alpha$ )-Banden. Die Kurven der Suszeptibilität der Hauptbanden haben bei diesen Schwermetallatomen nach oben konkave Krümmung. Der andere  $\text{CaCu}$ -Phosphor in Fig. 4 emittierte sehr stark die rote  $\gamma$ -Bande, die selbst bei Temperaturen über  $400^\circ \text{C}$  noch deutlich zu beobachten war. Dieser

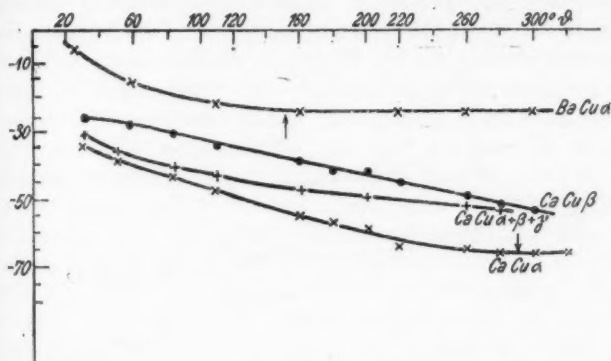


Fig. 4.

Eigentümlichkeit ist es wohl zuzuschreiben, daß er für höhere Temperaturen (über  $200^\circ$ ) langsamer als die beiden anderen  $\text{CaCu}$ -Phosphore, aber doch stetig abfällt.

**Ni-Phosphore.** Der Phosphor, in dem zweiwertiges Nickel eingelagert ist,  $\text{CaNi}$   $\alpha$ , zeigt das analoge Verhalten wie die Phosphore mit zweiwertigem Cu,  $\text{CaCu}$   $\alpha$  und  $\text{BaCu}$   $\alpha$ . Auch seine Kurve läßt sich aus einer Hyperbel und einer zur Abszisse parallelen Geraden zusammensetzen. Konstanz der Suszeptibilität tritt ein bei etwa  $200^\circ$ . Die Temperatur des oberen Momentanzustandes wird ebenfalls zu  $200^\circ \text{C}$  angegeben, also auch für  $\text{CaNi}$   $\alpha$  Zusammenfallen des Verschwindens eines paramagnetischen Zentrenbestandteiles mit dem Zerfall der Zentren im oberen Momentanzustand. Der untersuchte  $\text{CaNi}$   $\gamma$ -Phosphor hatte außer der Hitzebande  $\gamma$  auch die gelbe Kältebande  $\beta$  sehr stark entwickelt, die zwar

bei Zimmertemperatur sich im oberen Momentanzustand befindet und nur im Momentanleuchten sichtbar wird. Der Wert der Suszeptibilität dieses Phosphors bei Zimmertemperatur ist daher wohl auch durch in die  $\beta$ -Zentren<sup>1)</sup> eingelagertes  $\text{Ni}_2\text{S}_3$  mitbestimmt. Die  $\text{Ni}\gamma$ -Bande gehört, wie aus ihren Dauererregungsstellen festgestellt werden kann<sup>2)</sup>, in die Serienart 4, also ist wahrscheinlich in die  $\text{CaNi}\gamma$ -Zentren eine Verbindung  $\text{Ni}_2\text{S}$  eingelagert. Entsprechend verläuft auch die Kurve der Suszeptibilität in ihrer Temperaturabhängigkeit ganz analog der für  $\text{CaCu}\beta$ . Hier kann außerdem noch eintretende Konstanz der Suszeptibilität, also Verschwinden des

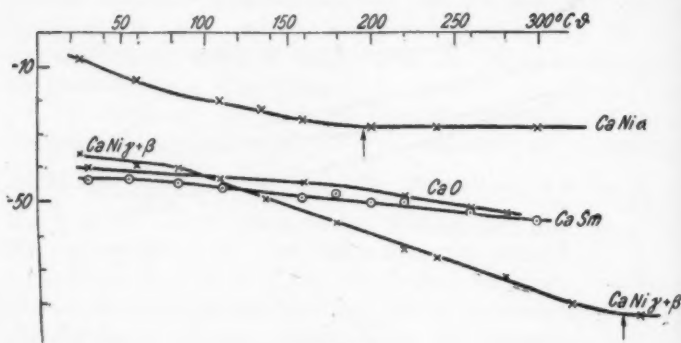


Fig. 5.

paramagnetischen Zentrenbestandteiles, nachgewiesen werden, die bei etwa  $340^\circ$  erreicht wird. Die Temperaturlage des oberen Momentanzustandes liegt bei etwa  $300^\circ$ , stimmt also mit dem Verschwinden der Dauerzentren der  $\gamma$ -Bande ziemlich überein.

*CaSm.* Das magnetische Verhalten eines sehr gut leuchtenden  $\text{CaSm}$ -Phosphors ist in Fig. 5 eingezeichnet. Die Temperatur seines oberen Momentanzustandes liegt bei  $370^\circ$ . Die Suszeptibilität dieses Phosphors zeigt eine sehr langsame, fast

1) Vgl. vorigen Abschnitt.

2)  $d_1$  bei  $385\text{ m}\mu$ ,  $d_2$  bei  $320\text{ m}\mu$ , also  $\frac{d_1}{d_2} = 1,20$ , während die absoluten Wellenlängen der Serienart 4  $d_1 = 121$ ,  $d_2 = 103$ , also  $\frac{d_1}{d_2} = 1,18$ .

geradlinige Abnahme, die keine Aussage über den Einfluß der Sm-Zentren zuläßt. Näheres über die Seltenerdphosphore vgl. Abschnitt 6.

*ZnS-Phosphor.* Die Untersuchung der ZnS-Phosphore schien dadurch von besonderem Belang, weil in ihnen vielleicht Zentrenformen vorliegen, die von der Struktur der CaS-Zentren abweichen. Hier konnte auch ein Einfluß des Erregungszustandes der Phosphorzentren auf die Suszeptibilität festgestellt werden, eine Erscheinung, die an CaS-Phosphor vergeblich gesucht wurde. Auch das Verhalten bei Druckzerstörung fand hier genauere Untersuchung.

*ZnS.* Elektrolytisch gereinigtes und mit Schwefelwasserstoff gefälltes, ungeglühtes ZnS zeigt (in Fig. 6 die untere Kurve) nur geringe Änderung seines magnetischen Verhaltens, zuerst eine schwache Abnahme, bis von  $160^{\circ}$  an Konstanz eintritt. Wurde dieses ZnS unter Luftabschluß geglüht, so nahm sein Magnetismus erheblich zu. Die Kurve der Temperaturabhängigkeit unterscheidet sich nicht merklich von einer Geraden, so daß sie dargestellt werden kann durch die Gleichung  $x = A + B\theta$ . Wurde dieses Präparat druckzerstört, so verringerte sich die Suszeptibilität wieder etwas (in Fig. 6 die gestrichelte Kurve), doch fallen die gemessenen Punkte von etwa  $70^{\circ}$  ab vollständig mit den Werten der Suszeptibilität des nicht druckzerstörten ZnS zusammen. *Das geglühte ZnS verhält sich also wie ein diamagnetischer Stoff, dessen Suszeptibilität langsam mit steigender Temperatur abnimmt.* Ein paramagnetischer Bestandteil kann nicht nachgewiesen werden, es sei denn, man will die geringe Abnahme der Suszeptibilität durch Druckzerstörung als Abnahme eines solchen Summanden ansprechen. Die große Änderung des magnetischen Verhaltens von ungeglühtem ZnS zu geglühtem ZnS ist wohl wesentlich durch die Ausbildung von ZnS-Kristalliden während des Glühprozesses hervorgerufen, ist also nicht als Unterschied zwischen reinem Grundmaterial und Grundmaterial, in dem Zentren ausgebildet sind, aufzufassen.

*ZnCu-Phosphore.* Der fast geradlinige Abfall der Suszeptibilität des geglühten ZnS bestimmt auch in der Hauptsache die Kurve der Temperaturabhängigkeit der ZnS-Phosphore. In Fig. 6 sind die erhaltenen Werte der Suszeptibilität für

zwei ZnCu-Phosphore dargestellt. Außer der Hauptbande  $\alpha$  waren in ihnen auch die Banden  $\beta$  und  $\gamma$  ausgebildet, wie ja das Herauspräparieren einer bestimmten Bande bei den ZnS-phosphoren viel schwieriger ist als bei den Erdalkaliphosphoren.<sup>1)</sup> Die obere Kurve der Suszeptibilität kommt einem Phosphor zu, der viel Momentanzentren entwickelt hatte und nicht gut nachleuchtete. Er wurde einesteils im unerregten Zustand untersucht, andererseits wurde seine Suszeptibilität auch im erregten Zustand ermittelt. Dazu wurde die zu untersuchende Phosphormenge in dünner Schicht ausgebreitet längere Zeit mit einer Eisenlampe erregt und dann in das Glasröhrchen eingefüllt. 10 Minuten nach Schluß der Erregung begann

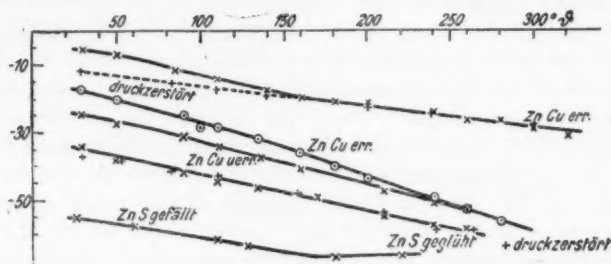


Fig. 6.

die Messung der Suszeptibilität, während der der abklingende Phosphor im Dunkeln allmählich bis zur Temperatur seines oberen Momentanzustandes erwärmt wurde. Nach vollendeter Messung im erregten Zustand blieb der Phosphor an derselben Stelle im Magnetfeld, bis sich die Meßanordnung wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt hatte (meist 2 Stunden im Dunkeln). Dann wurde er unter genau gleichen Bedingungen wie vorher im erregten Zustand nun unerregt untersucht. Für den ZnCu-Phosphor mit viel Momentanleuchten konnte dabei kein Unterschied zwischen erregtem und unerregtem Zustand festgestellt werden. Die Kurve seiner Suszeptibilität weicht nur für niedrige Temperaturen bis gegen  $166^\circ$  von einer Geraden ab; die Temperatur von  $160^\circ$  liegt in der Nähe des oberen Momentanzustandes der  $\alpha$ -Bande ( $210^\circ$ ), der für diesen Phosphor

1) Vgl. R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 65. S. 199. 1921.

infolge der stärkeren Ausbildung von Zentren kleiner Dauer zu etwa  $150^\circ$  festgestellt wurde. Es kommt also dem Gesamtzentrum auch hier ein paramagnetisches Verhalten zu von derselben Art, wie es für die Erdalkaliphosphore gefunden wurde. Nach Verschwinden dieses paramagnetischen Bestandteiles wird jedoch bei den ZnS-Phosphoren die Suszeptibilität nicht konstant, sondern fällt linear weiter ab entsprechend dem Temperaturverhalten des Grundmaterials (vgl. oben). Über einen solchen paramagnetischen Zentrenbestandteil geben die Messungen der Suszeptibilität des kräftig druckzerstörten Phosphors weitere Auskunft. Die Werte der Suszeptibilität nach Druckzerstörung sind durch die gestrichelte Kurve (Fig. 6) verbunden. Sie fallen von  $160^\circ$  ab mit den Werten des unzerstörten Phosphors zusammen. Diese Kurve des druckzerstörten Phosphors läßt keine Abweichung von einer Geraden erkennen, sie verhält sich ganz wie die des ohne Metall geglühten ZnS. Die Ordinatendifferenz zwischen unzerstörtem und druckzerstörtem Phosphor ist also im wesentlichen als ein dem Gesamtzentrum zukommender Paramagnetismus anzusehen. Dieser Paramagnetismus ist eine Funktion von Zentrendauer und Zentrenzahl und gibt damit ein gewisses Maß der bei Temperaturerhöhung zerfallenden Zentren.<sup>1)</sup>

Der andere in Fig. 6 aufgenommene ZnCu  $\alpha$ -Phosphor war ein besonders gutes Präparat mit sehr langem und hellem Nachleuchten. Die Temperatur seines oberen Momentanzustandes wurde zu  $250^\circ$  ermittelt. Das magnetische Temperaturverhalten dieses Phosphors wurde sowohl im unerregten (untere Kurve) als auch im erregten Zustand (obere Kurve) untersucht, in der Weise wie oben beschrieben. Dabei zeigte sich die Tatsache, daß die Werte der Suszeptibilität des erregten Phosphors deutlich größer waren als die des unerregten Phosphors. Die Kurve der Suszeptibilität des unerregten Phosphors ist nur schwach nach oben gekrümmt, diejenige des erregten weist denselben Charakter auf, ist zuerst fast parallel der des unerregten und fällt dann etwas stärker, um bei etwa

1) Erhitzung des ZnS-Phosphors über  $300^\circ$  erwies sich als unstatthaft, da hier bereits ein Teil des ZnS zu ZnO oxydiert wurde, was sich einestails in plötzlichem Knick der Suszeptibilitätskurve, andernteils in verminderter Leuchtfähigkeit des Präparates kundtat.



260° mit der Kurve des unerregten zusammenzutreffen. Die Temperatur des Zusammentreffens beider Kurven für erregten und unerregten Phosphor stimmt nahe überein mit der Temperatur des oberen Momentanzustandes (250°). Die *Phosphoreszenzcentren dieses ZnCu-Phosphors* sind also *paramagnetischer im erregten Zustand als im unerregten*. Dasselbe Verhalten konnte noch an zwei anderen, sehr gut nachleuchtenden ZnCu-Phosphoren nachgewiesen werden, während schlechter leuchtende, besonders mit viel Momentanzentren, keinen Einfluß des Erregungszustandes erkennen ließen. Aus Untersuchungen der Phosphore läßt sich also hier der Nachweis führen, daß Moleküle im Zustand der Erregung ein anderes magnetisches Verhalten zeigen, als im unerregten Zustand, daß *erregte Moleküle sich paramagnetischer verhalten als unerregte*.<sup>1)</sup> Auf die Bedeutung dieser Tatsache wird noch im 2. Teil näher einzugehen sein.

*ZnMn-Phosphore.* Dieselbe Abhängigkeit der Suszeptibilität vom Erregungszustand konnte auch bei gut nachleuchtenden ZnMn-Phosphoren festgestellt werden. In Fig. 7 gibt die obere Kurve die Werte der Suszeptibilität für den von Hrn. Tomaschek<sup>2)</sup> als bestleuchtenden Phosphor bezeichneten mit hauptsächlichlicher Ausbildung der  $\alpha$ -Bande. Der Phosphor ist bei Zimmertemperatur paramagnetisch im erregten wie im unerregten Zustand. Erst bei etwa 100° wird sein Verhalten diamagnetisch. Die *Suszeptibilität des erregten Phosphors ist deutlich paramagnetischer als die des unerregten und nähert sich mit wachsender Temperatur erst schneller, dann langsamer den Werten des unerregten*. Bei etwa 140° fallen die Kurven für erregten und unerregten Phosphor zusammen. Von dieser Temperatur an ist der weitere Abfall geradlinig. Der obere Momentanzustand von ZnMn wird bei 190° erreicht. Es liegt wohl auch hier ein Zusammenhang zwischen dem Verschwinden des paramagnetischen Bestandteiles des erregten Phosphors mit dem oberen Momentanzustand vor, wenn auch der Zusammenhang nicht so deutlich ist wie bei den Cu-Phosphoren.

1) Es wäre daraus in Analogie zu schließen, daß auch Atome im Zustand der Verweilzeit sich paramagnetischer verhalten als unerregte Atome.

2) Vgl. R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 65. S. 189. Nr. 17. 1921.



Die Ordinate der Suszeptibilität des erregten und des unerregten Phosphors ist ebenso wie für den ZnCu-Phosphor. Funktion der bei der betreffenden Temperatur im Zustand der Erregung befindlichen Zentren.

Die untere Kurve in Fig. 7 zeigt das magnetische Verhalten eines schlecht nachleuchtenden ZnMn mit viel Momentanzentren. Für diesen Phosphor konnte ähnlich wie für den ZnCu-Phosphor mit viel Momentanzentren kein Unterschied zwischen erregtem und unerregtem Zustand gefunden werden. Die Nachweismöglichkeit verschiedenen magnetischen Verhal-

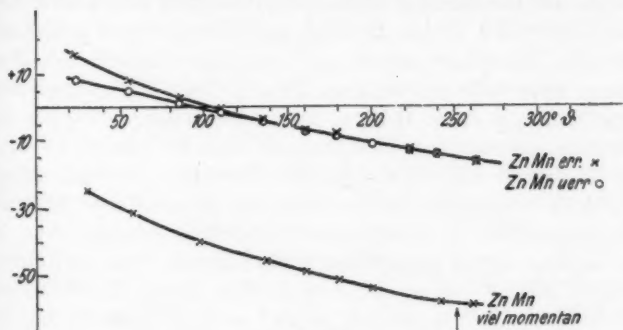


Fig. 7.

tens in erregtem und unerregtem Zustand bei der hier durchführbaren Meßgenauigkeit kommt also nur den gut ausgebildeten Zentren mittlerer und großer Dauer der ZnS-Phosphore zu.

Bemerkenswert ist die nach oben konkave Krümmung der Suszeptibilitätskurve der ZnMn-Phosphore gegenüber dem umgekehrten Verhalten der ZnCu-Phosphore. Diese Verschiedenheit rührt wahrscheinlich daher, daß bei den Mn-Phosphoren zum geringen Paramagnetismus des Gesamtzentrums noch ein überwiegender paramagnetischer Summand hinzutritt, welcher in der in das Zentrenmolekül eingelagerten paramagnetischen Mn-Verbindung (MnS in ZnMn  $\alpha$ ) seinen Ursprung hat.

Für diesen Zentrenbestandteil scheint Gültigkeit des Curieschen Gesetzes vorzuliegen, so daß man die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität für die ZnMn-Phosphore dar-

stellen kann durch  $x = A + B\theta + \frac{C}{\theta}$  wobei die ersten zwei Summanden das Verhalten des diamagnetischen Grundmaterials beschreiben, während das Glied  $C/\theta$  hauptsächlich durch die in das Zentrum eingelagerte Mn-Verbindung bedingt wird.

#### Zur Phosphoreszenz des Eisenatoms.

Schon aus früheren Phosphoreszenzuntersuchungen war die Tatsache bekannt geworden, daß Eisenverunreinigungen die Phosphoreszenzfähigkeit anderer Atome herabsetzen. So wurde die Lichtsumme eines CaBi-Phosphors durch Zufügung von 0,000006 g Fe von 253 Sek. auf 168 verringert gefunden.<sup>1)</sup> Derselbe Phosphor konnte auch auf sein magnetisches Verhalten untersucht werden (vgl. Tab. 1). Der Wert seiner Suszeptibilität ist etwa 30 Proz. paramagnetischer (— 70) als der Mittelwert der anderen Phosphore gleichen Bi-Gehaltes (— 110). Es ist danach wahrscheinlich, daß Eisenatome in die Zentrenmoleküle eingelagert werden können, ohne daß das Zentrum die Eigenschaft der Phosphoreszenzfähigkeit erlangt. Nun ist es bei  $\text{Na}_2\text{S}$  durch ganz geringen Metallzusatz (etwa ein Zehntel obiger Menge) gelungen<sup>2)</sup>, tatsächlich einen leuchtfähigen NaFe-Phosphor herzustellen, so daß es möglich wäre, daß die durch Verunreinigung in den Erdalkaliphosphoren vorhandene Eisenmenge schon verhältnismäßig so groß ist, daß kein Leuchten, auch kein momentanes, mehr auftreten kann. Untersucht man das magnetische Verhalten eines nach Art der gewöhnlichen Erdalkaliphosphore präparierten Fe-Phosphors, so kann man möglicherweise über die bei der Präparation entstehenden Fe-Zentren Auskunft erhalten, wobei diese Zentren nicht leuchtfähig zu sein brauchen.

Es wurden 2 Präparate mit Fe-Zusatz hergestellt:

1. 1 g  $\text{CaS}$ , 0,05 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ , etwa  $10^{-5}$  g,
2. 1 g  $\text{CaO}$ , 0,05 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ , „  $10^{-5}$  g.

Beide Phosphore zeigten weder mit Licht noch mit Kathodenstrahlen erregt irgendein dem Eisen zukommendes Leuchten. Den Wert ihrer Suszeptibilität in Abhängigkeit

1) Vgl. P. Lenard u. W. Hausser, Absolute Messung, S. 25.

2) E. Tiede u. H. Reinicke, Chem. Ber. 56. S. 666. 1923.

von der Temperatur zeigt Fig. 8 zusammen mit der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität des jeweiligen Grundmaterials CaS und CaO, nach Art eines Phosphors ohne Eisenzusatz unter den gleichen Bedingungen wie die obigen Präparate hergestellt. Vergleicht man zunächst die Kurven der beiden CaS- und CaSFe-Präparate, so sieht man, daß bei Zimmertemperatur CaSFe erheblich paramagnetischer ( $-38$ ) ist als CaS ( $-53$ ), aber doch nicht in dem Maße, wie man für eine Eisenverbindung erwarten<sup>1)</sup> möchte. Dieser Para-

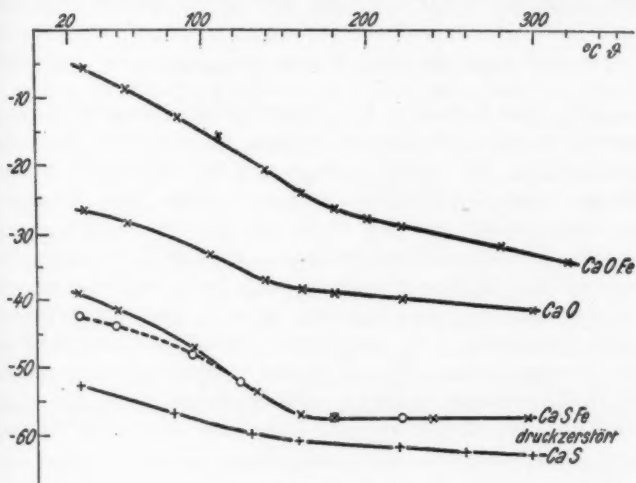


Fig. 8.

magnetismus des CaSFe nimmt mit wachsender Temperatur stark ab, bis er bei  $160^\circ \text{C}$  nahe verschwunden ist. Die Kurve läuft von hier ab horizontal, nahe parallel der CaS-Kurve. Man mag dieses plötzliche Absinken des Paramagnetismus bei  $160^\circ$  in Zusammenhang bringen mit etwa vorhandenen Zentren des Eisenatoms, die bei dieser Temperatur ihr paramagnetisches Verhalten einbüßen, also in den oberen Momantanzustand kommen. Dafür spricht auch, daß der Magnetismus von CaSFe durch Druckzerstörung in geringem Maße abnimmt

1) ZnMn mit  $10^{-4} \text{ g Mn}$  ist demgegenüber weit paramagnetischer ( $-4$ ) als ZnS ( $-200$ ).

(die gestrichelte Kurve in Fig. 8). Es mag daraus der Schluß erlaubt sein, daß Fe in CaS zentrenbildend auftritt und daß diese Eisenzentren bei etwa 160° C zerfallen.

Ein Vergleich der Kurven für CaO und CaOFe hingegen zeigt, daß zwar CaOFe erheblich paramagnetischer ist als CaO, daß aber beide Kurven bei nahe denselben Temperaturen zu flacherem Verlauf umbiegen, so daß ein Anzeichen auf Zentrenbildung daraus nicht abgelesen werden kann; vielmehr verhält sich in diesem Fall das zugefügte Eisenchlorid wie eine reine Beimischung.

#### Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen.

Über das Verhalten der Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen wurden nur einige allgemein orientierende Versuche durchgeführt. Es wurde die Änderung der Suszeptibilität gemessen, wenn der Phosphor von einer tiefen Temperatur bis zur Zimmertemperatur sich erwärmte. Dazu wurde der in das Glasröhrchen eingefüllte Phosphor in flüssige Luft gelegt, bis er deren Temperatur angenommen hatte, dann möglichst schnell zwischen die Pole des Magneten gebracht und die Suszeptibilität gemessen. Die Temperatur des Phosphors während der Messung kann nicht angegeben werden, sie mag durch die Größenordnung  $-100^{\circ}$  C charakterisiert sein. Die Suszeptibilität bei Erwärmung des Phosphors von dieser Temperatur auf Zimmertemperatur nahm ab:

für CaBi	von	- 30	auf	- 34,
„ CaCu	„	- 10	„	- 27,
„ ZnMn	„	+ 107	„	+ 33.

Die Suszeptibilität ändert sich also von  $-100^{\circ}$  bis  $+20^{\circ}$  C weniger stark für die Phosphore mit diamagnetischem Schwermetallatom, in die also ein diamagnetischer Bestandteil eingelagert ist (BiS, CuS), jedoch ganz erheblich für Phosphor mit paramagnetischem Schwermetallatom wie Mn.<sup>1)</sup>

1) Das Verhalten bei tiefer Temperatur, besonders in Hinsicht auf den Atommagnetismus, soll einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

6. Das magnetische Verhalten der seltenen Erdphosphore.<sup>1)</sup>

Die seltenen Erdmetalle zeichnen sich bekanntlich durch einen ganz außerordentlich großen Atommagnetismus aus. Auch ihre Sauerstoffverbindungen weisen Werte der Suszeptibilität auf, die diejenigen der entsprechenden Eisenverbindungen erheblich übertreffen (so  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\chi = +212 \cdot 10^{-6}$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $+482 \cdot 10^{-6}$ , gegen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $+17,5 \cdot 10^{-6}$ ). Da die seltenen Erdphosphore scharfe Linien emittieren, versprach die Untersuchung ihres magnetischen Verhaltens auch Auskunft über Zusammenhänge zwischen Suszeptibilität und spektraler Lage der Emissionslinien desselben Metallatoms bei Wechsel des Erdalkaliatoms einerseits, wie andererseits bei Wechsel des Gattungsatoms.

Zur Untersuchung wurden Sm-Phosphore gewählt, von denen mir eine Reihe von Hrn. Tomaschek unter einheitlichen Glühbedingungen hergestellter zur Verfügung standen. Um den Einfluß der in das Zentrenmolekül eingelagerten Sm-Verbindung für sich feststellen zu können, wurde erst die Suszeptibilität des reinen, nach Art eines Phosphors ohne Metall geglühten Grundmaterials bestimmt. Die Änderung der Suszeptibilität des Phosphorzentrums gegenüber der Suszeptibilität des Zentrenmoleküls wird dabei als einfacher Summand aufgefaßt, verursacht durch Einlagerung einer Sm-Verbindung in das Zentrenmolekül. Für das Grundmaterial wurden folgende Relativwerte der Suszeptibilität gefunden:

Tabelle 3.

Phosphor	CaS	SrS	BaS	CaO	SrO
<i>s</i>	— 100	— 87	— 43	— 86	— 76

Die Suszeptibilität des Grundmaterials nimmt also bei ein und demselben Gattungsatom zu in der Reihenfolge von Ca nach Sr nach Ba, d. h. mit höherem Atomgewicht des Erdalkaliatoms. Die Suszeptibilität nimmt ferner zu bei gleichem Erdalkaliatom, wenn man von der Sulfidverbindung zur Oxydverbindung übergeht.<sup>2)</sup> Die Werte der *Suszeptibilität*

1) Vgl. zu diesem Abschnitt R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 75. S. 109 u. 561. 1923.

2) Ein solches Verhalten der Suszeptibilität ist aus früheren Untersuchungen der verschiedenen chemischen Verbindungen bekannt.

der untersuchten Sm-Phosphore sind in der folgenden Tab. 4 zusammengestellt. Die den Phosphoren beigeschriebenen Zahlen geben die bei der Präparation verwendete Sm-Menge in Gramm auf je 1 g Phosphor an.

Tabelle 4.

Phosphor	CaOSm	SrOSm	CaSSm	CaSSm	SrSSm	SrSSm	BaSSm
Sm	0,0005	0,0011	0,0005	0,001	0,0009	0,0011	0,0007
s	- 10,2	- 15,2	- 27	- 20	- 26	- 23	- 12,4

Zunächst ist bemerkenswert, daß die Werte der Suszeptibilität aller dieser Phosphore wesentlich kleiner (diamagnetischer) sind als die Werte der Suszeptibilität der Mn-Phosphore gleichen Metallgehaltes (vgl. Abschnitt 3.) Es ist also in die Zentren der seltenen Erdphosphore ein Bestandteil eingelagert, der weit nicht in dem Maße paramagnetisch ist, als z. B. MnS in CaMn.<sup>1</sup>

Der Vergleich der beiden CaS- wie der SrS-Phosphore zeigt, daß mit zunehmendem Metallgehalt der Phosphor paramagnetischer wird. Es liegt also ein ganz entsprechendes Verhalten vor, wie wir es bei den Mn-Phosphoren für die Abhängigkeit der Suszeptibilität vom Metallgehalt gefunden haben (vgl. Fig. 1). Nach der oben dargestellten Auffassung ist die Differenz der Suszeptibilität des Phosphors gegenüber der des Grundmaterials ein Maß der dem Sm bei seiner Einlagerung in das Zentrenmolekül zukommenden Suszeptibilität. Bezogen auf gleichen Metallgehalt betragen diese Werte der dem Sm zukommenden Suszeptibilität  $s'$  für die Sulfidphosphore:

Tabelle 5.

Phosphor	CaSSm	SrSSm	BaSSm
	0,001	0,001	0,001
$s'$	+ 80	+ 62	+ 33

1) Ist der wirksame Bestandteil in den Sm-Phosphoren, wie Hr. Tomaschek wahrscheinlich macht, die S- bzw. O-Verbindung des dreiwertigen Sm, so wäre ein stark paramagnetisches Verhalten des gesamten Phosphors zu erwarten, denn Hr. St. Meyer gibt z. B. für  $Mn_2O_3$  den Wert der Suszeptibilität  $+ 42 \cdot 10^{-6}$  an und für  $Sm_2O_3$  einen 10mal größeren  $+ 482 \cdot 10^{-6}$ .

Bei gleichem Gattungsatom nimmt also bei Wechsel des Erdalkalimetalls der den Sm-Zentren zukommende Wert der Suszeptibilität ab: Es gilt

für gleiches Gattungsatom  $\text{Ca} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ba}$ :

Paramagnetismus nimmt ab.

Eine entsprechende Tabelle läßt sich auch für gleiches Erdalkalium bei Wechsel des Gattungsatoms zusammenstellen:

Tabelle 6.

Phosphor	CaSSm 0,005	CaOSm 0,005	SrSSm 0,0009	SrOSm 0,0009
s	+ 73	+ 76	+ 61	+ 64

Diese Tabelle läßt ersehen: Bei gleichem Erdalkalium nimmt der dem Sm zukommende paramagnetische Wert der Suszeptibilität ab, wenn man von Sauerstoffphosphor zu Schwefelphosphor übergeht: Es wird

für gleiches Erdalkalium  $\text{O} \rightarrow \text{S}$ :

Paramagnetismus nimmt ab.

Diese Abnahme des Paramagnetismus bei Wechsel des Gattungsatoms steht bei dem Sm-Phosphor nicht in unmittelbarem Zusammenhang mit der Zentrendauer, denn gerade bei diesen Phosphoren ist im Gegensatz zu den gewöhnlichen Erdalkaliphosphoren kein starker Unterschied der Zentrendauer bei Übergang von S nach O bemerkbar geworden.<sup>1)</sup>

Vergleicht man den Gang der Suszeptibilität bei gleichem Erdalkalium einerseits und entsprechend den bei gleichem Gattungsatom andererseits mit der spektralen Lage der Emissionslinien, so fallen unmittelbar folgende Beziehungen auf:

für gleiches Gattungsatom  $\text{Ca} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ba}$ :

Violettverschiebung entsprechender Emissionslinien,

Dublettabstand nimmt ab,

Verbreiterung der einzelnen Emissionslinien,

für gleiches Erdalkalium  $\text{O} \rightarrow \text{S}$ :

Violettverschiebung der Linien,

Verkleinerung des Dublettabstandes,

Linienverbreiterung.

1) Vgl. R. Tomaschek, a. a. O., S. 568.

Es weisen also *Violettverschiebung, Dublettastand und Linienschärfe auf einen Zusammenhang hin mit der Abnahme des dem Sm in den Phosphorzentren zukommenden paramagnetischen Wertes der Suszeptibilität.* Unter Zugrundelegung der von Hrn. Tomaschek angegebenen Daten<sup>1)</sup> gelangt man sogar zu quantitativen Beziehungen zwischen der Suszeptibilität der Sm-Verbindung in den Phosphorzentren und der Violettverschiebung der Emissionslinien dieser Zentren bzw. zum Dublettastand. Diese empirischen Beziehungen seien in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Es bedeutet  $s'$  die dem Sm in den Phosphorzentren zukommende relative Suszeptibilität,  $\alpha_b, \alpha_c$  die Liniengruppen in der Bezeichnung Hrn. Tomascheks,  $\delta\lambda$  den Dublettastand der beiden Hauptlinien einer Gruppe. Einklammerung bedeutet ungenaue Kenntnis. In Tab. 9 sind die Differenzen der dem Sm zukommenden Suszeptibilität  $s_{Ca'} - s_{Sr'} = s$  für CaSSm und SrSSm (bzw. SrSSm und BaSSm) eingetragen zusammen mit den Violettverschiebungen entsprechender Linien  $\lambda_{Ca} - \lambda_{Sr} = \Delta\lambda$ .

Tabelle 7.

Violettverschiebung bei gleichem Erdalkaliumatom.

Phosphor	$s'$	$\lambda \alpha_b$	$\lambda \alpha_c$	$s \lambda \alpha_b$	$s \lambda \alpha_c$
CaSSm	+73	615 605,3	576,2 568,3	44,9 44,2	42,1 41,5
CaOSm	+76	605,88 600,8	569,50 565,41	46,3 45,7	43,3 43,1

Tabelle 8.

Dublettastand bei gleichem Gattungsatom.

Phosphor	$s'$	$\delta\lambda$		$s/\delta\lambda$	
		$\alpha_b$	$\alpha_c$	$\alpha_b$	$\alpha_c$
CaS	+80	5,1	5,1	16,0	19
SrS	+62	4,0	3,6	15,5	17
BaS	+33	(4,5)	(4,0)	(8)	—
CaO	+73	9,7	7,9	7,5	9

1) Es konnten hierbei die neuen genaueren Ausmessungen der Wellenlängen durch Hrn. Tomaschek verwendet werden.



Tabelle 9.

Violettverschiebung bei gleichem Gattungsatom bei Übergang von  
CaS  $\rightarrow$  SrS und SrS  $\rightarrow$  BaS.

CaS $\rightarrow$ SrS	$\lambda_{\text{Ca}} - \lambda_{\text{Sr}} = \Delta\lambda$	$\bar{s}$	$\bar{s} \sqrt{\Delta\lambda}$
	2,34	18	28
	1,28		20,5
	1,93		25,0
	1,47		22,0
SrS $\rightarrow$ BaS	1,0	29	29
	(0,5)		20,5
	(0)		—
	(0,5)		20,5

Die letzten Spalten dieser Tabellen weisen auf bemerkenswerte Beziehungen zwischen Suszeptibilität und spektraler Lage der Emissionslinien hin. Tab. 7 zeigt:

$$(s' \lambda)_0 = (s' \lambda)_S = \text{const.},$$

d. h.

Für gleiche Liniengruppen ist bei gleichem Erdalkalimetall das Produkt aus der dem Sm zukommenden Suszeptibilität und der Wellenlängen entsprechender Linien eine vom Gattungsatom unabhängige Konstante.

Aus Tab. 8 folgt:

$$\left(\frac{s'}{\delta\lambda}\right)_{\text{Ca}} = \left(\frac{s'}{\delta\lambda}\right)_{\text{Sr}} = \left(\frac{s'}{\delta\lambda}\right)_{\text{Ba}} = \text{const.},$$

d. h.

Für gleiche Liniengruppen ist bei gleichem Gattungsatom das Verhältnis der dem Sm zukommenden Suszeptibilität zum Dublett Abstand der Linien einer bestimmten Gruppe eine vom Erdalkaliumatom unabhängige Konstante.

Aus Tab. 9 scheint zu folgen, wie durch Klammerung hervorgehoben:

$$(s_{\text{Ca}}' - s_{\text{Sr}}') \sqrt{\lambda_{\text{Ca}} - \lambda_{\text{Sr}}} = (s_{\text{Sr}}' - s_{\text{Ba}}') \sqrt{\lambda_{\text{Sr}} - \lambda_{\text{Ba}}} = \text{const.},$$

d. h.

Für entsprechende Linien einer Gruppe ist die Differenz der Suszeptibilität eines Erdalkaliphosphors und der des nächst höheren Erdalkaliphosphors multipliziert mit der Wurzel aus der Differenz der Wellenlängen der Emissionslinien derselben Erdalkaliphosphore eine vom Erdalkaliumatom unabhängige Konstante.

Auf die Bedeutung dieser hier rein empirisch gefolgerten Beziehungen für unsere Kenntnis des Zentrenbaues wird im zweiten Teil noch näher eingegangen.

#### 7. Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Magnetfeldstärke.

Bei diesen Messungen wurde die Feldstärke zwischen 7000 und 20000 Gauss variiert. Die Feldstärke selber wurde mittels Wismutspirale ermittelt.<sup>1)</sup> Die folgende Tabelle enthält die gefundenen Relativwerte der spezifischen Suszeptibilität. *H* ist Feldstärke in 1000 Gauss.

Tabelle 10.

<i>H</i>	CaCu	CaSm	CaBi
19,5	6,88	6,80	7,95
17,5	6,88	6,82	7,78
12,5	6,90	6,81	7,60
10,8	6,78	6,78	7,20
7,5	6,99	6,88	7,16
Mittel	6,88	6,81	

Für Erstmagnetisierung, ansteigendes und wiederabsteigendes Feld wurden dieselben Werte gefunden. Wie Tab. 10 zeigt, lassen CaCu und CaSm im untersuchten Feldbereich *keine Änderung ihrer Suszeptibilität mit der Feldstärke* erkennen; ob hingegen bei CaBi eine geringe Zunahme der Suszeptibilität mit zunehmender Feldstärke vorliegt, kann nicht mit Sicherheit entschieden werden. Denn die Werte der beiden anderen Phosphore zeigen gerade bei 7500 und 10800 Gauss die beträchtlichsten Abweichungen vom Mittel, die wohl von der nicht genügend genauen Kenntnis des Gradienten der Feldstärke herrühren.

Von besonderem Belang schien die Untersuchung der Suszeptibilität für die Phosphore mit stark paramagnetischen Bestandteilen ZnMn, CaNi und CaFe. Die Versuche ließen jedoch auch hier keine Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Feldstärke erkennen, jedenfalls waren die Änderungen nicht größer als die einzelnen Abweichungen der Werte bei den Phosphoren mit diamagnetischem Schwermetall CaCu und

1) Über Ausmessung des Feldes vgl. nächsten Abschnitt.

CaBi. Auch Remanenz bei mehrmals wiederholten magnetischen Zyklen konnte nicht nachgewiesen werden.

#### 8. Über den Atommagnetismus des Schwermetallatoms.

Zur Bestimmung des Atommagnetismus muß die spezifische Suszeptibilität des mit bestimmtem Metallgehalt präparierten Phosphors und die des nach Art eines Phosphors geglühten Grundmaterials in absolutem Maß ermittelt werden. Zur Auswertung der Suszeptibilität wurde Gleichung (1) zugrundegelegt. Hierbei sind die Maße  $m$  von Phosphor und Röhrchen, die Länge  $\lambda$  des Röhrchens, die Ablenkung  $s$  und die Länge  $l$  des Auffadens der Messung unmittelbar zugänglich.

Zur Messung der Feldstärke kam außer der Wismutspirale auch eine absolute Messung mittels Induktion zur Durchführung. Eine Drahtschleife mit zwei Windungen, deren Windungsfläche sich also recht genau aus den Dimensionen bestimmen ließ, wurde plötzlich in Richtung der Ablenkung des zu untersuchenden Glasröhrchens aus dem Magnetfeld herausgezogen und die induzierte Elektrizitätsmenge ballistisch gemessen. Auf diese Weise wurden folgende Feldstärken gefunden:

mit Wismutspirale  $H = 18900$  Gauss,  $H_0 = 3250$  Gauss,

absolute Messung  $H = 19200$  „ „ ,  $H_0 = 3200$  „ „ ,

also weitgehende Übereinstimmung nach beiden Methoden.

An Phosphoren kamen zur Untersuchung:  $\text{CaMn}\alpha$ ,  $\text{ZnMn}\alpha$ ,  $\text{CaCu}\alpha$ ,  $\text{CaBi}\alpha$  und  $\text{SrAg}\beta$ ; alle mit unternormalem Metallgehalt. Es wurde eigens festgestellt, daß diese verwendeten Phosphore hauptsächlich die angegebene Bande emittierten. Zur Bestimmung der spezifischen Suszeptibilität des Metallatoms im Phosphor mußte die in den Zentren wirksam vorhandene Metallmenge bekannt sein. Dazu mußte Verdampfungsverlust und Druckzerstörung der verwendeten Phosphore ermittelt werden. Für  $\text{CaBi}\alpha$  konnten die Ergebnisse der Herren Lenard und Hausser<sup>1)</sup> Verwendung finden, während für  $\text{CaCu}\alpha$  und  $\text{SrAg}\beta$  Hr. Scheifeles<sup>2)</sup> absolute Messung

1) P. Lenard u. W. Hausser, a. a. O., S. 26.

2) A. Scheifele, Heidelberger Dissertation, 1924.

die Verdampfungsverluste lieferte. Für die Mn-Phosphore wurden eigene Messungen der Verdampfungsverluste durchgeführt, über die im folgenden kurz berichtet sei:

*Verdampfungsverluste bei Mn-Phosphoren.* Die Mn-Menge im Phosphor wurde vor und nach der Präparation durch *Verwandlung in Permanganat kolorimetrisch* festgestellt. Dazu diente ein Spektralphotometer nach König, Martens und Grünbaum, das mit bekannten Mn-Lösungen derart geeicht wurde, daß in den einen Strahlengang des Photometers stets eine Lösung mit bestimmtem Gehalt an  $\text{KMnO}_4$  (in 1000 ccm 21,8 mg  $\text{KMnO}_4$ ) gebracht wurde, während in dem anderen Strahlengang verschiedene, bekannte Verdünnungen der Ausgangslösung zur Untersuchung kamen. Beobachtet wurde im Gebiet der Absorptionsbande von  $\text{KMnO}_4$  bei zwei verschiedenen Wellenlängen im Gelbgrün und Grün, ein Umstand, der die Meßgenauigkeit gegenüber weißem Licht beträchtlich erhöhte. Das Mn im Phosphor wurde durch Kochen in Salpetersäure und Bleisuperoxyd in Permanganat verwandelt. Zur Herstellung der Phosphore wurden zwei schon ältere  $\text{MnSO}_4$ -Lösungen benutzt. Die eine sollte nach Herstellung und Tropfenwägung im Tropfen enthalten 1,08 mg Mn, die andere 0,048 mg Mn. Die kolorimetrische Bestimmung mit dem geeichten Spektralphotometer ergab in der ersten Lösung 1,16 mg, in der zweiten 0,055 mg Mn im Tropfen. Zur Untersuchung, ob die hinzugefügte Mn-Menge auch wieder restlos aus dem Phosphor als Permanganat nachgewiesen werden konnte, wurde reines, geglühtes CaS mit einem Tropfen der ersten Lösung versetzt, das Präparat in Salpetersäure gekocht und filtriert. Nach Zugabe einer Messerspitze Bleisuperoxyd wurde das Filtrat nochmals gekocht und das entstandene Permanganat kolorimetrisch gemessen. Die Messung ergab 1,148 mg Mn gegenüber dem zugefügten 1,16 mg; es wird also praktisch alles hinzugefügte Mn in Permanganat verwandelt. In derselben Weise, wie hier für CaS beschrieben, wurden auch die Phosphore behandelt.

Es wurden zunächst drei Phosphore hergestellt. Die folgenden Metallmengen beziehen sich auf 1 g CaS, 0,05 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und 0,02 g  $\text{CaF}_2$ .

Vor der Präparation zugegebene Metallmenge in mg Mn	Nach der Präparation kolorimetrisch gefunden in mg	Verdampfungs- verlust in Proz.
1,16	0,962	17
0,111	0,88 <sub>4</sub>	20
0,055 <sub>4</sub>	0,042 <sub>2</sub>	24

Man sieht hieraus, daß der *relative Verdampfungsverlust für geringe Mn-Gehalte etwas größer ist als für größere Mn-Gehalte*. Ein Vergleich dieser Verdampfungsverluste mit denen von anderen Metallen (Bi 50 Proz., Cu 30—40 Proz., Ag 30 Proz.) zeigt, daß Mn in seiner Verbindung im Phosphor weit weniger flüchtig ist als diese Metalle.

Damit wäre für Mn-Phosphore eine Methode zur Bestimmung des Verdampfungsverlustes gefunden, die dank der kräftigen Färbung des Permanganats größere Genauigkeit gestattet als die bisher durchgeführten Verlustmessungen an anderen Metallen.<sup>1)</sup> Dieselbe Methode fand auch Anwendung zur Bestimmung des Mn-Gehalts in zwei ZnMn-Phosphore, die in Tab. 11 zur Berechnung des Atommagnetismus aufgenommen sind.

Über eine Methode zur Bestimmung der Suszeptibilität aus der Wanderungsgeschwindigkeit pulverförmiger Stoffe. Von den von Hrn. Scheifele präparierten SrAg- $\beta$ -Phosphor mit bekanntem Metallgehalt und Verdampfungsverlust standen nur geringe Mengen eines  $\frac{1}{4}$ n- und  $\frac{1}{100}$ n-SrAg zur Verfügung. Um diese Mengen doch zur Suszeptibilität benutzen zu können, wurde eine neue Methode der Suszeptibilitätsmessung ausgearbeitet.

Ein möglichst kugelförmiges Körnchen des zu untersuchenden Stoffes fällt in einer reibenden Flüssigkeit, z. B. in Öl, einmal im Schwerfeld allein und einmal im Schwere- + Magnetfeld. Der Unterschied der Wanderungsgeschwindigkeit bei gleichförmiger Bewegung des Teilchens wird mit einem elektromagnetischen Nadelschreiber gemessen. Wir bezeichnen  $x$  = spezifische Suszeptibilität des Phosphors bezogen auf Öl,  $\omega_1$  = Wanderungsgeschwindigkeit im Schwerfeld,  $\omega_2$  = Wanderungsgeschwindigkeit im Schwere- + Magnetfeld,  $m$  = Masse,

1) Eine absolute Messung der Energieaufspeicherung der Mn-Phosphore könnte hieraus Nutzen ziehen.

$r$  = Radius des Teilchens,  $m_1$  = Masse des verdrängten Öls,  $\eta$  = Reibungskoeffizient des Öls.  $m' = m - m_1$ .

Nach dem Stokesschen Gesetz gilt für das Schwerfeld:

$$a) \quad m'g = 6\pi\eta r\omega_1,$$

für das Schwere- + Magnetfeld:

$$b) \quad m'g \pm m'x \oint \frac{d\Phi}{dx} = 6\pi\eta r\omega_2,$$

also a): b)

$$c) \quad x = \mp \frac{g \left(1 - \frac{\omega_2}{\omega_1}\right)}{\oint \frac{d\Phi}{dx}}.$$

Man erhält so eine einfache Formel zur Bestimmung der Suszeptibilität, in der vor allem die schwer zu messenden Größen  $m$ ,  $r$  und auch  $\eta$  herausgefallen sind. Eine absolute Messung der Suszeptibilität nach Gleichung c) würde genaue Kenntnis des Gradienten der Feldstärke verlangen. Um die hierin liegende Unsicherheit zu vermeiden, wurde die Methode nur zu Relativmessungen in Anspruch genommen, wobei die Meßanordnung mit Zinksulfid, dessen Suszeptibilität nach der früheren Methode der Ablenkung im Magnetfeld absolut ermittelt worden war, geeicht wurde. Es bleibt dann nur noch die Aufgabe, das *Verhältnis der beiden Wanderungsgeschwindigkeiten*  $\omega_1/\omega_2$  zu bestimmen. Da die Wanderungsgeschwindigkeiten stark von der Suszeptibilität der umgebenden Flüssigkeit abhängt, wurden verschiedene Öle verwendet, so Paraffinöl ( $x = 0,48 \cdot 10^{-6}$ ), Leinöl; Rapsöl ( $x = 0,77 \cdot 10^{-6}$ ).

Die Meßanordnung ist folgende: Ein mit dem Öl gefülltes, nicht zu enges Glasröhrchen wird senkrecht ins Magnetfeld gestellt, einige Phosphorkörnchen oben in das Öl gebracht und zunächst ohne Magnetfeld, mit dem Okularmikroskop der Durchgang eines bestimmten, möglichst kugelförmigen Körnchens durch zwei festgelegte Skalenteile beobachtet, darauf das Magnetfeld angeschaltet und der Durchgang desselben Teilchens durch zwei andere, tiefer liegende Skalenteile wie oben beobachtet. Ein elektromagnetischer Nadelschreiber mit Taster läßt die Durchgangszeiten des Körnchens durch die festgelegten Skalenteile auf einem laufenden Papierstreifen festhalten. Zur Kontrolle des gleichmäßigen Gangs des Papierstreifens markiert außer-

dem ein Sekundenpendel mit besonderem Nadelstift die Sekunden. Der einer Sekunde entsprechende Abstand auf dem Streifen betrug im Mittel 2,82 cm, so daß  $\frac{1}{200}$  Sek. noch gut bestimmt werden konnte. Zur Übersicht über die Meßgenauigkeit seien einige Zahlen mitgeteilt. So wurde für das Verhältnis  $\omega_1/\omega_2$  gefunden in Paraffinöl für:

CaBi- $\alpha$ -1 n	für CaO
1,08	0,82
1,05	0,80
1,08	0,84
1,06	0,83
1,05	0,84
1,08	

Es lassen sich also leicht Mittelwerte mit unter 1% wahrscheinlichem Fehler erhalten. Nachdem so die Brauchbarkeit der Methode erwiesen war, konnte zur Messung der Suszeptibilität der Silberphosphore geschritten werden. Der Wert der Suszeptibilität für reines Zinksulfid wurde nach der früheren Methode absolut zu  $-0,24 \cdot 10^{-6}$  ermittelt.<sup>1)</sup> Bezogen auf diesen Absolutwert wurde gefunden für:

$$\text{SrAg } \beta \frac{1}{100} \text{ n.} = 0,209 \cdot 10^{-6} \quad \text{SrAg } \frac{1}{4} \text{ n.} \quad 0,247 \cdot 10^{-6}.$$

*Atommagnetismus.* Die Suszeptibilität der Cu- und Bi-Phosphore wurde nach der früheren Methode absolut ermittelt. So lagen alle Daten vor zur Berechnung des Atommagnetismus des phosphoreszenzfähigen Metallatoms. Wie Fig. 1 zeigt, ändert sich nur bei geringem Metallgehalt die Suszeptibilität linear mit der Metallmenge; nur bei geringem Metallgehalt sind in der Hauptsache nahe gleichgroße Zentren der Hauptbande ausgebildet. Die gegenseitige Störung der Zentren untereinander ist gering, so daß man hier das magnetische Verhalten des einzelnen isolierten Metallatoms untersuchen kann, ein Vorteil, der am reinen Metall nie zu erreichen ist, da dort stets die Bindung der Atome im Kristallgitter den Magnetismus des einzelnen Metallatoms stark verzerrt. Es kamen daher mit Ausnahme eines ZnMn-Phosphors mit viel Metall *nur unternormale Phosphore* zur genauen Untersuchung, deren Suszeptibilität noch im linearen Anstieg der Kurve Fig. 1

1) Zur Demonstration der starken Beeinflussung der Wanderungsgeschwindigkeit im Magnetfeld eignet sich sehr gut ein übernormaler ZnMn-Phosphor, dessen Körner in Leinöl fallen.



liegt. Tab. 11 gibt die für den Atommagnetismus gefundene Werte.

Tabelle 11.

Phosphor	$n_{gr}$	$x \cdot 10^6$	$\frac{x}{n} A$	$x_{Metall}$	$x_{Metallverbindung}$
CaMn- $\alpha$	$0,96 \cdot 10^{-3}$	+0,143	$+8,2 \cdot 10^{-3}$	$+5,7 \cdot 10^{-4}$	$3,86 \cdot 10^{-3}$ MnS
ZnMn- $\alpha$	$1,08 \cdot 10^{-3}$	+0,18	$+8,3 \cdot 10^{-3}$	$+5,7 \cdot 10^{-4}$	
ZnMn	$6,9 \cdot 10^{-2}$	+0,7	$+6,5 \cdot 10^{-4}$	$+5,7 \cdot 10^{-4}$	
CaBi- $\alpha$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	-0,042	$-73 \cdot 10^{-2}$	$-2,78 \cdot 10^{-4}$	$1,14 \cdot 10^{-6}$ Bi-Nitrat
CaCu- $\alpha$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	-0,013	$-4,9 \cdot 10^{-2}$	$-5,7 \cdot 10^{-6}$	CuS- $1,54 \cdot 10^{-5}$ ; Cu <sub>2</sub> S- $2,1 \cdot 10^{-5}$ ;
SrAg- $\beta$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	-0,039	$-0,82 \cdot 10^{-2}$	$-11 \cdot 10^{-6}$	AgJ- $4,9 \cdot 10^{-5}$ }

Die untersuchten Phosphore zählt Spalte 1 auf. In Spalte 2 sind die um den Verdampfungsverlust und Druckzerstörung<sup>1)</sup> korrigierten, im Phosphor wirksam vorhandenen Metallmengen eingetragen. Die Werte der diesen Metallmengen zukommende spezifische Suszeptibilität  $x$  gibt Spalte 3 in absolutem Maß. Diese Zahlen sind stets als Differenzen der Suszeptibilität des Phosphors und der Suszeptibilität des zugehörigen Grundmaterials gewonnen. Spalte 4 gibt den Atommagnetismus  $\frac{x}{n} A$ . Die Spalte 5 enthält als Vergleich die Atommagnetismen der reinen Metalle und schließlich Spalte 6 die Molekularmagnetismen<sup>2)</sup> der für das Phosphorzentrum in Betracht kommenden Verbindungen MnS, CuS. Da zweiwertige Silberverbindungen nicht rein bekannt sind, ist hierfür AgJ angeführt und als Vergleich dazu das einwertige Cu in Cu<sub>2</sub>S. Für das dreiwertige Bi ist Wismutnitrat aufgeführt. Bei den gleich zu besprechenden Besonderheiten der diamagnetischen Atome im Phosphorzentrum ist eine solche Heranziehung anderer Metallverbindungen erlaubt.

Vergleichen wir zuerst den Magnetismus der Mn-Phosphore: Die beiden Phosphore mit geringem Metallgehalt, CaMn und ZnMn, haben nahe den gleichen Atommagnetismus  $8,2 \cdot 10^{-3}$ .

1) Der Faktor der Druckzerstörung beträgt für CaBi 1,12, für CaCu 1,05, für SrAg 1,18, für CaMn 1,15, für ZnMn 1,19. Diese Zahlen sind für CaBi den Angaben der Hrn. P. Lenard u. W. Haussner (a. a. O. S. 28), für CaCu und SrAg denen Hrn. Scheifeles entnommen. Für die Mn-Phosphore wurden sie eigens festgestellt.

2) Entnommen den zuverlässigsten, in Landolt-Börnstein aufgeführten Daten.



Es liegt offenbar das Metallatom in gleicher Bindungsart vor in Übereinstimmung mit dem in Abschnitt 4 dargestellten Verhalten der Schwermetallatome gleicher Absorptionskantenserie. Der Atommagnetismus des Mn als Metall ist bedeutend geringer, hingegen ist der *Molekularmagnetismus von MnS von gleicher Größenordnung*, nur etwa um die Hälfte vermindert. Es ist natürlich nicht zu erwarten, daß die Suszeptibilität einzelner MnS-Moleküle, wie sie im Phosphorzentrum vorliegen, mit derjenigen der MnS-Kristallide des reinen Sulfids zusammenfällt, so daß man wohl in der größenordnungsweisen Übereinstimmung beider Werte zusammen mit der Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von ZnMn einen Beweis erblicken darf, daß *das Mn in CaMn $\alpha$  und ZnMn $\alpha$  als zweiwertiges MnS eingelagert wird.*

Der ZnMn-Phosphor mit sehr viel Metall (etwa 7% des Gesamtphosphors) hingegen hat einen erheblich geringeren Atommagnetismus des Schwermetalls, der etwas größer ist als der des reinen Metalls. Das Präparat ist stark rot gefärbt, ganz in der Farbe des reinen Mangansulfids (rotbraune Modifikation), auch leuchtet es nicht mehr bei Erregung mit Eisenlampe. Es scheint danach, daß *mit immer mehr Mn-Zusatz der Phosphor schließlich die Suszeptibilität einer höherwertigen Metallsulfidverbindung annimmt.*

Eigenartige Verhältnisse bieten die Phosphore mit diamagnetischem Schwermetall Cu, Ag und Bi. Ihr Atommagnetismus ist weit größer — um den Faktor 1000 — als der der reinen Metalle oder als der Molekularmagnetismus ihrer Verbindungen. Die Werte sind sogar die *größten diamagnetischen Atommagnetismen*, die man bis jetzt kennt. Die diamagnetische Suszeptibilität aller bekannten Verbindungen liegt zwischen  $10^{-4}$  und  $10^{-7}$ , eine Verbindung mit der Suszeptibilität  $10^{-2}$  wie hier ist bisher nicht gefunden worden. In diesem starken Diamagnetismus kommt offenbar eine Eigenschaft des isolierten Metallatoms zum Ausdruck, die gerade in der eigenartigen Bindung des Schwermetalls im Phosphorzentrum so deutliche Ausprägung erfahren kann und die vielleicht in einer *Orientierung der einzelnen Metallatome zum äußeren Feld* besteht. Eine solche Orientierung bei diamagnetischen Atomen wird bei so geringen Metallkonzentrationen wie im Phosphor am ehesten zum Aus-

druck kommen, bei den reinen Metallen und deren Verbindungen wird sie aber infolge der Bindung der Atome im Kristallgitter ganz unterdrückt. Eine Parallele hierzu bieten die Untersuchungen Hrn. A. Glasers<sup>1)</sup> über den *Diamagnetismus verdünnter Gase*, wo auch ein starkes Ansteigen der diamagnetischen Suszeptibilität mit abnehmendem Gasdruck, also mit geringerer Molekulkonzentration, gefunden wurde und dort auch als Orientierungswirkung des äußeren Magnetfeldes erklärt wird. Analog wie für Gase bei Atmosphärendruck ist für Phosphore mit übernormalem Metallgehalt eine vollständige Desorientierung der Atomachsen des Schwermetallatoms im Phosphorzentrum bei angeschaltetem Magnetfeld anzunehmen. Wie aber in Gasen bei niedrigem Druck allmählich eine Orientierung eintritt, so wird man es wohl auch hier bei unternormalen Phosphoren mit einer starken Orientierung der diamagnetischen Metallatome zur Feldrichtung zu tun haben, die bei sehr geringem Metallgehalt zu einer vollständigen Einstellung der Atomhauptachse in Richtung der Magnetkraftlinien führen kann.

Für eine Orientierung des Schwermetallatoms in einem äußeren Feld, die bei geringem Metallgehalt stärker ist, als bei höherem, sprechen auch die Erscheinungen der Ausleuchtung durch elektrische und magnetische Felder.<sup>2)</sup>

Eine Erklärung dieser hier für Phosphor gefundene außerordentliche Suszeptibilitätswerte vermag, wie Hr. Glaser bereits hervorhebt, weder die Maxwellsche Theorie noch die Ampèresche Molekulartheorie mit Hinzuziehung der Quantenannahme zu liefern.

Die Zunahme des Diamagnetismus ist am größten bei Bi, dann folgt Ag und schließlich Cu. Bemerkenswert ist, daß der Atommagnetismus des Ag in  $\text{SrAg}\beta$  zu dem des Cu in  $\text{CaCu}\alpha$  sich nahe so verhält (0,60) wie der Atommagnetismus des Silbers im Metall, zu dem des Cu im reinen Metall (0,52).

Die starke Suszeptibilität des einzelnen Metallatoms erlaubt zwar nicht den hier ins Auge gefaßten Nachweis der Ein-

1) A. Glaser, Ann. d. Phys. 75. S. 459. 1924.

2) B. Gudden u. R. Pohl, Zeitschr. f. Phys. 2. S. 192. 1920; F. Schmidt, Ann. d. Phys. 70. S. 162. 1923; E. Rupp, Ann. d. Phys. 75. S. 825. 1924.

lagerung einer Schwermetallverbindung in das Phosphorzentrum unmittelbar durchzuführen, wie es für Mn möglich war. Doch glauben wir in den vorangehenden Abschnitten reichlich Material beigebracht zu haben zu der Annahme, daß auch Cu, Ag und Bi in Form ihrer Sulfidverbindungen in die Phosphorzentren eingebaut sind, zumal der hier gefundene starke Diamagnetismus des einzelnen Atoms nicht mit dieser Auffassung in Widerspruch steht. Um wenigstens bei größeren Metallgehalten zu bestimmten Aussagen über die Bindungsart des Schwermetallatoms zu kommen, wurde ein CaCu-Phosphor mit der 20-fach normalen Metallmenge untersucht. Der Phosphor leuchtet noch schwach momentan im Lichte der  $\beta$ - und  $\alpha$ -Bande. Der ihm zukommende Atommagnetismus wurde unter Annahme von 30% Verdampfungsverlusten zu  $-1,9 \cdot 10^{-5}$  bestimmt. Dieser Wert liegt zwischen demjenigen für CuS ( $-1,5 \cdot 10^{-5}$ ) und  $\text{Cu}_2\text{S}$  ( $-2,1 \cdot 10^{-5}$ ). Aus dieser Übereinstimmung kann man den Schluß ziehen, daß dieser Phosphor CuS in den  $\alpha$ -Zentren und  $\text{Cu}_2\text{S}$  in den  $\beta$ -Zentren eingelagert enthält, wie in Abschnitt 4 aus anderen Gründen gefolgert wurde.

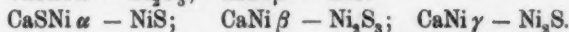
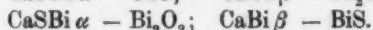
## Teil 2.

### Über den Bau des Phosphorzentrums.

Die im ersten Teil gefundenen Versuchsergebnisse seien hier zusammengefaßt:

Die Zentrenmoleküle des Grundmaterials ( $-\text{CaS}-$ ,  $-\text{CaO}-$ ) sind paramagnetischer als die nicht komplexen Moleküle CaS, CaO. In diese Zentrenmoleküle wird bei der Phosphorbereitung ein teils diamagnetischer (Bi-, Cu- und Ag-Phosphor), teils paramagnetischer (Mn-, Ni-, Sm-Phosphor) Bestandteil eingelagert. Dieser Bestandteil ist bei den Schwefelphosphoren wahrscheinlich mit dem Sulfid des Schwermetalls identisch (bzw. mit dem Oxyd des Schwermetalls in den Sauerstoffphosphoren).

Verschiedenen Banden ein- und desselben Schwermetalls entsprechen verschiedene Sulfidverbindungen dieses Metalls und damit verschiedener Valenzbetätigung des Schwermetallatoms. So liegen vor in den Phosphoren:



Es entspricht den Absorptionskantenserien in der Schmidtschen Benennung:

Art 1: eine dreiwertige Sulfid(Oxyd)verbindung des Schwermetalls

Art 2: eine zweiwertige " " "

Art 4: eine einwertige " " "

Der dem Gesamtzentrum zukommende Paramagnetismus verschwindet, wenn der Phosphor über die Temperatur seines oberen Momentanzustands erhitzt wird. Das Temperaturverhalten der Suszeptibilität läßt sich im allgemeinen darstellen durch  $x = A + B\theta + \frac{C}{\theta}$ . Der Summand  $\frac{C}{\theta}$  verschwindet bei der Temperatur des oberen Momentanzustands des betreffenden Phosphors.

Bei gutausgebildeten ZnS-Phosphoren verhält sich der erregte Phosphor paramagnetischer als der unerregte.

Für die seltenen Erdphosphore lassen sich quantitative Beziehungen zwischen Suszeptibilität und der Violettverschiebung, bzw. dem Dublettastand ihrer Emissionslinien feststellen.

Der Atommagnetismus des Mn in  $\text{CaMn}\alpha$  und  $\text{ZnMn}\alpha$  mit geringem Metallgehalt ist von derselben Größenordnung wie der des MnS, in Übereinstimmung mit der Zugehörigkeit dieser Phosphore zu Art 2 der Absorptionskantenserien.

Der Atommagnetismus diamagnetischer Metalle (Bi, Cu, Ag) in unternormalen Phosphoren ist weitaus — um das 1000-fache — größer als der Atommagnetismus dieser Metalle im Kristallgitter des reinen Metalls.

Es soll nun versucht werden, aus den experimentellen Ergebnissen heraus Einblicke in den Aufbau des Phosphorzentrums zu erlangen. Dazu ist zunächst zu wissen nötig, was die phänomenologischen Bezeichnungen „Diamagnetismus“ und „Paramagnetismus“ im Bilde eines Atommodells bedeuten. In Übereinstimmung mit bisher bewährten Anschauungen sollen aufgefaßt werden:

*Diamagnetismus:* Einwirkung eines äußeren Magnetfeldes auf die Elektronenbahnen infolge *Induktionswirkung*, wobei keine oder nur symmetrische Deformationen der Elektronenbahnen entstehen. Eine Orientierung zum äußeren Feld ist nur bei einzelnen isolierten Atomen möglich.

**Paramagnetismus:** Einwirkung auf (meist schon deformierte) Elektronenbahnen im Atom, wobei Drehmomente auf die Bahnebenen auftreten, die ein nach außen in Erscheinung tretendes magnetisches Moment hervorrufen.

Unter Zugrundelegung dieser Anschauungen sei versucht, ein Phosphorzentrum aufzubauen. Im ungeglühten CaS treten gemeinsame Elektronenbahnen nur zwischen einem Ca-Atom und einem S-Atom auf. Wird dieses CaS geglüht, so bilden sich große Molekülkomplexe aus. Zu den Elektronenbahnen zwischen Ca und S ( $\text{Ca} = \text{S}$ ) treten außerdem noch Elektronenbahnen zwischen demselben Ca-Atom mit einem anderen S-Atom ( $\text{S}-\text{Ca}-\text{S}$ ). Die ursprünglichen Elektronenbahnen im Molekül CaS erleiden offenbar bei der Molekülkomplexbildung eine Verzerrung und daraus resultiert ein paramagnetisches Moment des Zentrenmoleküls im geglühten CaS. Wird das geglühte CaS druckzerstört, so gehen die wenig stabilen verzerrten Elektronenbahnen des Zentrenmoleküls wieder in ihre stabilere Lage im CaS-Molekül zurück, der Paramagnetismus nimmt wieder ab in dem Maße wie Zentrenmoleküle zerstört werden.

Nun werde in das Zentrum ein diamagnetischer Bestandteil eingelagert (Bi-, Cu- und Ag-Phosphore). Das paramagnetische Verhalten des Gesamtzentrums bleibt dabei erhalten, während der diamagnetische Bestandteil auch seinerseits seinen Diamagnetismus behält. Dieser Diamagnetismus des Schwermetallatoms ist nun außerordentlich größer als derjenige im Kristallgitter des reinen Metalls. Die Einlagerung des Schwermetallsulfids kann also nur in sehr loser chemischer Bindung (Betätigung von Nebenvalenzen wahrscheinlich des Ca-Atoms) bestehen, wodurch keine erhebliche Deformation der Elektronenbahnen des Zentrums verursacht wird.

Erwärmen des Phosphors wirkt der Ausbildung eines magnetischen Moments der Zentren entgegen infolge der Wärmebewegung der einzelnen Moleküle im Zentrum. Wird schließlich diese Wärmebewegung so stark, daß die chemische Bindung der Metallatome im Zentrum stark gelockert und endlich aufgehoben wird, so wird einesteils das Nachleuchten des Phosphors von immer geringerer Dauer und verschwindet ganz bei der Temperatur des oberen Momentanzustands, anderenteils nimmt der Paramagnetismus der Zentren immer mehr ab

und wird unmerklich bei derselben Temperatur des oberen Momentanzustands. Die Deformation der Elektronenbahnen im Zentrum läßt sich so durch Druckzerstörung wie durch Erhitzen über den oberen Momentanzustand wieder rückgängig machen, mit dem Unterschied, daß die Deformation beim Abkühlen des Phosphors sich reversibel wieder zurückbildet, während bei Druckzerstörung erst nach erneutem Glühen des Phosphors wieder Zentren ausgebildet werden. Wird bei der Präparation dem Grundmaterial eine unternormale Metallmenge des diamagnetischen Metalls zugegeben, so bilden sich in der Hauptsache große Zentren ein und derselben Bande des Phosphors, der Hauptbande, aus. Das Metall wird bei Cu und Ag in Form seiner zweiwertigen Sulfidverbindung in Sulfidphosphor eingelagert, bei Bi hingegen als dreiwertiges  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Der außerordentlich große Atommagnetismus der in dieser Weise gebundenen diamagnetischen Atome überwiegt den Paramagnetismus des Gesamtzentrums und nur unter Heranziehung der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität kann ein noch vorhandenes paramagnetisches Moment festgestellt werden. Präpariert man den Phosphor mit immer mehr Metall, so treten außer der Hauptbande noch eine Reihe Nebenbanden auf, die anderen Wertigkeitsstufen des Schwermetalls zukommen, so  $\text{CaBi}\beta$  einem zweiwertigen  $\text{BiS}$ , wie aus dem verschiedenen magnetischen Verhalten der  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{CaBi}$ -Phosphor folgt. Das dem Gesamtzentrum zukommende paramagnetische Moment nimmt ab in dem Maße wie immer mehr Zentren mittlerer und kleinerer Größe ausgebildet werden; die Zunahme der Zentrenzahl behindert offenbar das einzelne Zentrum in seinem Bestreben, sich zum äußeren Magnetfeld einzustellen. Aus demselben Grunde nimmt auch der Atommagnetismus der einzelnen Metallatome sehr stark mit Zunahme der Metallkonzentration ab und man erhält bei übernormalen Phosphoren wieder Werte für den Atommagnetismus von der Größenordnung des Molekularmagnetismus der für die Phosphorzentren in Betracht kommenden Schwermetallverbindungen.

In ganz entsprechender Weise vollzieht sich der Aufbau eines Phosphorzentrums mit paramagnetischem Metall. Nur addiert sich hier zum paramagnetischen Moment des Gesamtzentrums noch das paramagnetische Moment des einzelnen

Schwermetallmoleküls. Wie aus der Untersuchung des Atommagnetismus für  $\text{CaMn}\alpha$  und  $\text{ZnMn}\alpha$  geringen Metallgehalts wahrscheinlich wird, hat man es hierbei mit einer Einlagerung von  $\text{MnS}$  in die  $\alpha$ -Zentren dieser Phosphore zu tun. Der Paramagnetismus dieses eingelagerten  $\text{MnS}$  bleibt in seiner Größenordnung erhalten, wie aus der ziemlichen Übereinstimmung des Atommagnetismus des  $\text{Mn}$  dieser Phosphore mit dem Molekularmagnetismus des  $\text{MnS}$  folgt. Er ist zwar für kleine Metallmengen größer als der Magnetismus des Sulfids, was auf ein stärkeres Richtvermögen der Zentren großer Dauer zum äußeren Magnetfeld schließen läßt, nähert sich aber mit wachsendem Metallgehalt immer mehr dem des Sulfids, wie für  $\text{ZnMn}$  nachgewiesen. Mit steigendem Metallgehalt werden außer der zweiwertigen  $\text{Mn}$ -Verbindung noch Sulfide anderer Wertigkeit eingelagert in dem Maße wie die verschiedenen Phosphorbanden in Emission treten, so in  $\text{CaNi}\beta$ ,  $\text{Ni}_2\text{S}_3$  und  $\text{CaNi}\gamma$   $\text{Ni}_2\text{S}$ .

Bei  $\text{ZnS}$ -Phosphoren konnte die bemerkenswerte Erscheinung beobachtet werden, daß Zentren im Zustand der Erregung sich paramagnetischer verhalten als im unerregten Zustand. Wird der Phosphor erregt, so verliert das Metallatom ein Elektron. Die Elektronenbahnen des Metallatoms werden nach dieser Abtrennung eines Elektrons eine gewisse Deformation erleiden und infolge dieser Bahn deformation tritt ein paramagnetischer Moment zum magnetischen Moment des Gesamtzentrums hinzu; das erregte Zentrum ist paramagnetischer geworden. Rückkehr des Elektrons bei der Emission des Phosphorlichtes stellt die ursprüngliche Bahnlage wieder her. Die Deformationen der Elektronenbahnen sind um so größer, je weniger Zentren der Phosphor enthält, denn ein momentan leuchtender  $\text{ZnMn}$ -Phosphor zeigte keinen Unterschied des magnetischen Verhaltens während intensiver Belichtung und nach Abschalten derselben. Offenbar wird das damit zusammenhängen, daß im Momentanleuchten eines Phosphors das erregte Elektron von seiner Ausgangsbahn nur auf eine weiter außen liegende Bahn gehoben wird, während bei Dauerzentren das erregte Elektron den Elektronenverband des Metallatoms ganz verläßt<sup>1)</sup>, wodurch eine längere Zeit währende Deformation der ursprünglichen Elektronenbahnen

1) P. Lenard, a. a. O. S. 27.



hervorgerufen wird. Es liegt nahe, den Zustand des erregten Phosphorzentrums mit dem Zustand des erregten Atoms während der Verweilzeit in Analogie zu bringen, so daß hier aus Phosphoreszenzuntersuchungen der Schluß gezogen werden kann: Atome im Zustand der Verweilzeit verhalten sich paramagnetischer als im unerregten Zustand.

Die bei den seltenen Erdphosphoren gefundenen quantitativen Beziehungen zwischen der Lage der Emissionslinien und der Suszeptibilität lassen bis jetzt noch keine grundlegenden Erklärungen zu. Sie zeigen aber besonders deutlich den engen Zusammenhang zwischen den für die Emission in Betracht kommenden Elektronenbahnen des Sm und der Deformation dieser Bahnen bei Wechsel des Erdalkaliatoms oder des Gattungsatoms. Sie zeigen ferner, daß im Phosphorzentrum Elektronenbahnen ausgebildet sein müssen, die das ganze Zentrum umschließen und daß diese Elektronenbahnen bei der Emission des Phosphors eine Rolle spielen, vielleicht als Endbahnen des aus dem Metallatom ausgelösten Elektrons im Zustand der Erregung. Die von Hrn. Tomaschek<sup>1)</sup> entwickelte Auffassung der Emissionslinien als magnetisch aufgespaltene Multipletts erfährt durch unsere Versuche eine zahlenmäßige Grundlage. In dem Maße wie der Dublett-  
abstand bei Übergang von Ca nach Ba geringer wird, nehmen auch die innermagnetischen Einflüsse auf die Elektronenbahnen ab. Die Elektronenbahnen des Sm in Ca-Phosphor sind also stärker gestört als in Sr- oder gar in Ba-Phosphor. Andererseits wird das magnetische Moment des Sm um so mehr hervortreten, je mehr das als Brückenatom dienende Gattungsatom durch die Zentrenmoleküle selber beeinflußt ist und damit die Elektronenbahnen des Schwermetallatoms deformiert. Dem entspricht die zunehmende Aufspaltung und Violettverschiebung der Emissionslinien der Oxydphosphore gegenüber den Sulfidphosphoren.

### Teil 3.

Über das magnetische Moment des Phosphorzentrums.

Zur Bestimmung des magnetischen Moments des Phosphorzentrums muß für einen paramagnetischen Phosphor die den

1) S. R. Tomaschek, a. a. O. S. 594.



Phosphorzentren allein zukommende Suszeptibilität in absolutem Maß ermittelt werden und außerdem die Zentrenzahl dieses Phosphors möglichst genau bekannt sein. Die den Phosphorzentren zukommende Suszeptibilität ist dabei gleich der Suszeptibilität des Gesamtphosphors vermindert um die Suszeptibilität des geglühten Grundmaterials.<sup>1)</sup> Zur Untersuchung wurden Mn-Phosphore gewählt, deren bei der Präparation zugefügter Metallgehalt genau bestimmt war. Wie aus Fig. 1 zu ersehen, steigt die Suszeptibilität für kleinen Metallgehalt proportional mit dem Metallgehalt an. Die Suszeptibilität ist dabei (vgl. S. 513) Funktion der Zentrendauer; solange nur Zentren großer Dauer in dem Phosphor ausgebildet sind, kann man einen einheitlichen Wert des magnetischen Moments für ein einzelnes Zentrum erwarten. Das Hinzutreten der Zentren kurzer und kürzester Dauer bei größerem Metallgehalt erlaubte nur Messung eines stark vom Metallgehalt abhängigen Mittelwertes des magnetischen Moments aller im Phosphor entwickelter Zentren. Daher wurden solche Phosphore zur Untersuchung ausgewählt, für die der Wert ihrer Suszeptibilität noch im linear ansteigenden Teil von Fig. 1 liegt. Zur Messung gelangten:

ZnMn 2,0;  $10^{-3}$  g Mn/1 g Phosphor und  
 $1,2 \cdot 10^{-3}$  g Mn/1 g Phosphor.

Die Präparationsverluste wurden nach der oben ausgeführten Methode ermittelt. Beide Phosphore waren aus elektrolytisch gereinigtem Grundmaterial hergestellt, sie zeigten beide im Nachleuchten nahe rein die  $\alpha$ -Bande. Das Grundmaterial dieser Phosphore ZnS und CaS, Zusatz 0,05 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,05 g KCl, mußte auch möglichst genau untersucht werden. Es wurde daher in ganz derselben Weise wie die Phosphore hergestellt und im elektrischen Ofen geglüht.

Die Aufgabe ist nun ganz entsprechend wie bei der Bestimmung des Atommagnetismus: Es ist aus einer Differenzmessung der Suszeptibilität von ZnMn bzw. CaS mit ZnS und CaS der absolute Wert der den Mn- $\alpha$ -Zentren dieser Phosphore

1) Da für die Messung nur stark magnetische Phosphore in Betracht kommen, mag additives Verhalten der Suszeptibilität weitgehend mit der Wirklichkeit übereinstimmen.

zukommende Suszeptibilität zu messen und daraus kann das mittlere magnetische Moment eines Phosphorzentrums für die Zentren langer Dauer der Mn-Phosphore berechnet werden.

Die Suszeptibilität der Phosphore wurde nach der früheren Methode der Ablenkung im Magnetfeld absolut bestimmt, wobei die bei Messung des Atommagnetismus gefundenen Daten Verwendung fanden.

Die Absolutwerte der spezifischen Suszeptibilität des Grundmaterials betrugen:

$$\text{ZnS geglüht } -0,24 \cdot 10^{-6} \quad \text{CaS geglüht } -0,19 \cdot 10^{-6}$$

und die spezifische Suszeptibilität der Phosphore:

$$\text{ZnMn } \alpha \quad +0,07 \cdot 10^{-6} \quad \text{CaMn } \alpha \quad -0,05 \cdot 10^{-6}.$$

Also der Absolutwert der Suszeptibilität des in die Zentrenmoleküle eingelagerten paramagnetischen Bestandteils für:

$$\text{ZnMn } \alpha \quad +0,31 \cdot 10^{-6} \quad \text{CaMn } \alpha \quad +0,14 \cdot 10^{-6}.$$

Unter der Voraussetzung, daß ein stets vorhandener Diamagnetismus der Moleküle verschwindend klein ist, gegenüber dem Paramagnetismus, ermöglicht die Molekulartheorie des Paramagnetismus zusammen mit der Kenntnis von der Temperaturabhängigkeit desselben die Berechnung des paramagnetischen Moments eines Moleküls:

$$M = \sqrt{3 \theta k x \frac{A}{g} m_H}.$$

Hierbei ist für unseren Fall angewendet:  $M$  das magnetische Moment des in die Zentren eingelagerten Schwermetalls,  $\frac{x}{g} A m_H$  dessen absoluten Atommagnetismus,  $A$  Atomgewicht,  $g$  in den Zentren verwertete Gewichtsmenge des Schwermetalls<sup>1)</sup>,  $\theta$  absolute Temperatur,  $k$  Boltzmannsche Konstante =  $1,371 \cdot 10^{-16}$  erg/grad,  $m_H$  Masse des Wasserstoffatoms.

Die wirksam verwendete Metallmenge wurde bei Berücksichtigung von 15% Druckzerstörung mit Hilfe der kolorimetrischen Manganbestimmung für ZnMn zu  $1,2 \cdot 10^{-3}$  g/1 g Phosphor und für CaMn zu  $0,72 \cdot 10^{-3}$  g/1 g Phosphor gefunden.

1) Ob man hierbei das magnetische Moment unter Zugrundelegung der eingelagerten Mn-Menge oder einer Mn-Verbindung (MnS) berechnet, führt zu gleichen Werten, da stets gilt  $A/m = g/G$ ,  $m$  = Molekulargewicht;  $G$  = Gewicht einer beliebigen Mn-Verbindung.

Bei der absoluten Temperatur  $\theta = 290^\circ$  ergibt sich hieraus das magnetische Moment eines Zentrums langer Dauer

$$\text{bei ZnMn} \propto 5,16 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^3/2 \text{ g}^{1/2} \text{ sek}^{-1}$$

$$\text{bei CaMn} \propto 4,57 \cdot 10^{-20} \text{ „ „ „}$$

Diese Werte für zwei so verschiedene Phosphore zeigen bemerkenswerte Übereinstimmung, die wohl darauf zurückzuführen ist, daß in beiden Phosphoren der magnetische Einfluß des Grundmaterials (ZnS und CaS) in den Zentren zurücktritt gegenüber dem Paramagnetismus des wirksamen Mn. Wir nehmen daher den Mittelwert

$$4,8 \cdot 10^{-20} \text{ cgs,}$$

als das *magnetische Moment eines Mn-Atoms in der zweiwertigen Bindung*, in der es in den Phosphorzentren der *Mn $\alpha$ -Phosphore* vorliegt.

Diese Zahl ist als recht beträchtlich zu bezeichnen; denn als magnetisches Moment des Sauerstoffmoleküls erhält man  $0,856 \cdot 10^{-20}$  cgs, ferner für MnS  $2,7 \cdot 10^{-20}$  cgs und schließlich für das besonders stark magnetische Gadoliniumatom in Gadoliniumsulfat  $7,2 \cdot 10^{-20}$  cgs.<sup>1)</sup>

Es fragt sich nun, in welcher Beziehung diese Zahl zur Grundeinheit des Magnetismus steht, als welche das *magnetische Moment einer Dynamide*<sup>2)</sup> anzusprechen ist.

Bewegt sich ein Elektron auf einer Kreisbahn vom Radius  $a$  mit der Winkelgeschwindigkeit  $\omega$ , so ist das magnetische Moment dieses rotierenden Elektrons:

$$\mu = \frac{e}{2} \omega a^2.$$

Für das magnetische Verhalten eines Atoms kommen mit großer Wahrscheinlichkeit nur seine Valenzdynamiden<sup>3)</sup> in Betracht, also seine äußeren Elektronenbahnen.

1) H. R. Woltjer und H. Kammerling-Onnes, Comm. phys. Leiden Nr. 167 c. 1923.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. S. 743. 1903; ferner: Quantitative über Kathodenstrahlen, Heidelberg 1925. Vorwort und S. 106.

3) Die Einsicht, daß durchaus nicht alle Dynamiden im Atom am Magnetismus beteiligt sein können, sondern sogar nur wenige — eben in der Hauptsache die Valenzdynamiden — läßt das Weißsche Magneton mit seinen großen Vielfachen als sehr zweifelhaft erscheinen.

Um das magnetische Moment nach obiger Gleichung berechnen zu können, muß man Kenntnis haben über die Radien der betreffenden Elektronenbahnen. Hier versucht die Quantenvorstellung einzugreifen, indem sie die auf spektroskopischen Gebiet bewährte Forderung aufstellt, daß

$$m\omega a^2 = \frac{nh}{2\pi} \quad (n \text{ eine ganze Zahl})$$

sein soll.<sup>1)</sup> Auf diese Weise erhält man für das magnetische Moment einer derart charakterisierten Elektronenbahn

$$\mu = \frac{e}{m} \frac{h}{4\pi} = 0,918 \cdot 10^{-20} \text{ cgs.}$$

Diese Größe auf das Mol bezogen wird *Magneton* genannt.

Man gelangt zu nahe demselben Wert des magnetischen Moments einer Dynamide ohne Zuhilfenahme der Quantenvorstellung, worauf mich Hr. Lenard aufmerksam macht, wenn man  $\omega$  eliminiert durch Gleichsetzung der Flieh- und Ziehkraft, wodurch

$$\mu = \frac{ec}{2} \sqrt{\frac{a}{m}}$$

wird, und dann als Radius der wirksamen Elektronenbahnen den gewöhnlichen Atomradius der Größenordnung  $10^{-8}$  cm einsetzt, nämlich zu

$$\mu = 1,2 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^{3/2} \text{ g}^{1/2} \text{ sec}^{-1}.$$

Will man die Zahl der Magnetonen bestimmen, die in dem von uns gefundenen magnetischen Moment  $4,8 \cdot 10^{-20}$  cgs enthalten sind, so muß eine Annahme eingeführt werden, die die Winkel berücksichtigt, unter dem die magnetischen Achsen der einzelnen Elektronenbahnen zur Richtung des äußeren Magnetfelds sich eingestellt haben.

Die Quantenvorstellung kam auf diesem Wege zur Annahme einer „Richtungsquantelung“. Unter Zugrundelegung dieser Vorstellung (Innere Quantenzahl  $\frac{5}{2}$ ) findet man aus unserem Wert des magnetischen Moments eines Phosphorzentrums, in dem MnS der wirksamste Bestandteil ist,

4,7 Magnetonen.

Bei der bisherigen Unsicherheit in der Annahme der Richtungsquantelung ist auch die einfachste Annahme beliebiger Winkelverteilung der Dynamidenachsen nicht unangebracht, woraus sich ebenfalls rund 5 Magnetonen ergäben.

1) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien. 4. Aufl. S. 643.

Mit der Annahme der Richtungsquantelung berechnet sich für:

zweiwertiges Mn	5 Magnetonen,
dreiwertiges Mn	4 „
einwertiges Mn	6 „

Unser Wert von 4,7 Magnetonen liegt dem des zweiwertigen Mn recht nahe, so daß man hier vielleicht eine Übereinstimmung sehen darf, die aus ganz anderer Grundlage den Schluß bestätigt, daß in die  $\alpha$ -Zentren der Phosphore ZnMn und CaMn zweiwertiges Mn eingelagert ist.

#### Zusammenfassung.

Es werden die Suszeptibilitäten einer Reihe Phosphore mit teils paramagnetischen, teils diamagnetischen Schwermetallatomen gemessen und in Beziehung gebracht zu anderen, den Phosphor charakterisierenden Größen. Dazu gliedert sich die Untersuchung in:

Beziehungen der Suszeptibilität zu: 1. Zentrenmolekül und Phosphorzentrum, 2. Metallgehalt, 3. Phosphoreszenzbande, 4. Temperaturlage des Phosphors, 5. Phosphoreszenz des Eisenatoms, 6. Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen, 7. Magnetisches Verhalten der seltenen Erdphosphore, 8. Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Magnetfeldstärke, 9. Atommagnetismus des Schwermetallatoms.

Die hauptsächlichsten Ergebnisse sind S. 547 zusammengestellt.

Es wird eine Methode entwickelt zur Messung der Suszeptibilität pulverförmiger Stoffe aus der Wanderungsgeschwindigkeit in reibenden Flüssigkeiten mit und ohne Magnetfeld.

Es werden die Verdampfungsverluste bei der Präparation der Mangan-Phosphore kolorimetrisch ermittelt.

Es wird das magnetische Moment eines einzelnen Phosphorzentrums bestimmt.

Zum Schluß möchte ich Hrn. Geheimrat P. Lenard für mannigfache Förderung und wertvolle Ratschläge auch an dieser Stelle herzlichen Dank aussprechen. Der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft sei bestens gedankt für den hier benutzten, von ihr dem radiologischen Institut zur Verfügung gestellten Magneten.

Heidelberg, Radiologisches Institut, Juli 1925.

(Eingegangen am 26. Oktober 1925.)

## 2. Die Feinstruktur der Balmerlinien<sup>1)</sup>; von G. Hansen.

(Hierzu Tafel VI und VII.)

Inhalt. I. Einleitung. — § 1. Problem. — § 2. Die älteren Messungen. — II. Methode und Apparate. — § 3. Lichtquelle. — § 4. Spektroskop. — § 5. Aufzeichnung der Intensitätsverteilung. — § 6. Meßmethode. — III. Fehlerquellen. — § 7. Lichtquelle. — § 8. Lummerplatte. — § 9. Photographische Wiedergabe. — § 10. Messung und Auswertung. — IV. Resultate. — § 11. Gestalt der Intensitätskurve. — § 12. Abstandsmessung. — § 13. Theorie von Sommerfeld-Kramers. — § 14. Prüfung der Theorie durch Variation der Entladungsbedingungen.

### I. Einleitung.

#### § 1. Problem.

Die Linien der Hauptserie des Wasserstoffs, deren Gesetz von Balmer 1885 als erstes Seriengesetz entdeckt wurde, stellen sich als Doppellinien von sehr geringem Abstand der nahe gleich hellen Komponenten dar. Diese Tatsache wurde zuerst von Michelson 1887 an dem Anfangsglied der Serie,  $H_\alpha$ , beobachtet. Michelson schätzte den Abstand der Dublett-komponenten auf  $\frac{1}{60}$  des Abstandes der  $D$ -Linien vom Natrium.

Spätere Messungen Michelsons und anderer Autoren ergaben etwas höhere Werte, etwa  $0,13 \text{ \AA.-E.}$  im Mittel. Diese ersten Messungen wurden mit dem Interferometer ausgeführt, die Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Ergebnissen war schlecht. Solange aber der Dublettcharakter der Linien theoretisch nicht verständlich war, lag kein besonderes Interesse vor, die Unstimmigkeiten aufzuklären.

Dies änderte sich, als die Sommerfeldsche Theorie der Feinstruktur eine Erklärung für den gefundenen Sachverhalt lieferte und es nun galt, die von der Theorie geforderten Werte für die Größe der Wasserstoffdubletts möglichst genau an der Wirklichkeit zu prüfen. Besonders da die Theorie für

1) Zum Teil Jenaer Dissertation.

den Dublettcharakter der Wasserstofflinien die Abhängigkeit der Elektronenmasse von der Geschwindigkeit als die eigentliche Ursache verantwortlich machte, wurden die Messungen von neuem aufgenommen; es mußte eine Entscheidung zwischen der Abrahamschen Elektrodynamik und der Lorentz-Einsteinschen Relativitätstheorie — in betreff der Massenänderung des Elektrons — auch auf diesem rein spektroskopischen Wege zu erzielen sein; die bis 1916 vorliegenden Messungen waren nicht genügend zuverlässig, um eine solche Entscheidung zu liefern.

Trotz der großen Zahl von Untersuchungen, die, ausgeführt nach den verschiedenen Methoden, welche der modernen Spektroskopie zur Verfügung stehen, im Laufe der letzten Jahre (seit 1920) veröffentlicht wurden, konnte die Frage noch immer nicht als geklärt angesehen werden. — Der Dublett-*abstand* der Wasserstofflinien — es wurden von einigen Autoren die ersten fünf Glieder gemessen — ist noch nicht auf 10 Proz. übereinstimmend gesichert. Die Abweichungen der Ergebnisse untereinander sind zum Teil nicht erklärlich, weil die Einzelheiten der Untersuchungen nicht genügend ausführlich beschrieben wurden.

In der vorliegenden Arbeit, welche auf Anregung von Hrn. Prof. K. Försterling unternommen wurde, wird die Feinstruktur der fünf ersten Glieder der Balmerreihe untersucht unter möglichster Ausschaltung aller der Fehlerquellen, welche einen großen Teil der bisherigen Messungen gefälscht zu haben scheinen.

Ich lege besonderen Wert darauf, die Apparate und Methoden mit einer Ausführlichkeit zu beschreiben, die einen vollkommenen Einblick in den Gang der Messung gestattet und ein sicheres Urteil über die Zuverlässigkeit der Resultate zuläßt.

## § 2. Die älteren Messungen.

Es befindet sich bei Lau (13) eine ausführliche Kritik der älteren Messungen, ich möchte hier trotzdem auf einige derselben nochmals eingehen, soweit mir nämlich die bezüglich der Bewertung der Resultate bisher vertretene Auffassung nicht ganz zutreffend erscheint.



Michelson und Morley. „On a Method of making the Wave-length of Sodium Light the actual and practical Standard of Length“ (16).

Auf den letzten Zeilen dieser Arbeit befindet sich die Bemerkung, daß bei  $H_\alpha$  das Interferenzphänomen im Interferometer bei ungefähr 15000 und 45000 Wellenlängen verschwindet; es sei demnach  $H_\alpha$  eine Doppellinie mit einem Komponentenabstand gleich  $\frac{1}{60}$  der Na-Linien. Eine dieser beiden Angaben ist offensichtlich falsch. Bedeuten nämlich die beiden Zahlen 15000 und 45000 tatsächlich Wellenlängen, so erhält man daraus  $\Delta\nu = 0,508 \text{ cm}^{-1}$ , während aus  $\frac{1}{60}$  der D-Linien, also  $\frac{9}{60} = 0,10 \text{ Å.-E.}$  folgt:

$$\Delta\nu = 0,232 \text{ cm}^{-1}.^1)$$

H. Ebert. Helligkeit und Interferenz (3).

Ebert bemerkt die Unstimmigkeit in der Michelsonschen Arbeit und sucht vergeblich nach einem Minimum der Sichtbarkeit bei 15000 Wellenlängen. Er findet „als Mittel aus sehr vielen Einstellungen bei Drucken bis zu etwa 14 mm 24500  $\lambda$ “. Hiernach wäre  $\Delta\nu = 0,311$ . Ferner gibt Ebert seine Extremwerte an, und die daraus berechneten Werte für  $\Delta\lambda$ . „Aus den beiden extremsten Werten, welche oben für den Gangunterschied des Minimums angegeben sind, würde sich der Unterschied der Wellenlängen der beiden Komponenten zu 0,01322  $\mu\mu$  (bei  $\Delta = 24800 \lambda$  des Minimums) bzw. 0,01328  $\mu\mu$  (bei 24330) also beide Male zu  $\frac{1}{45}$  von demjenigen der beiden Na-Linien ergeben.“ Die Daten 24800 und 24330 finden sich noch an einer anderen Stelle der Arbeit, sind also höchstwahrscheinlich richtig wiedergegeben. Der Wert 0,01328 ist dann aber verdruckt, es muß heißen 0,01348  $\mu\mu$ .

Die beiden Grenzwerte sind dann  $\Delta\nu \ 0,307 \text{ cm}^{-1}$  und 0,313.

A. Michelson, On the Application of Interference Methods to Spectroscopic Measurements (17).

Als Lichtquelle diene hier eine Kapillare bei transversaler Beobachtung. Die Anregung erfolgte durch Funken-

1) Vielleicht ist hier versehentlich als Gangunterschied nur die einfache Verschiebung der Interferometerplatte aus der Nullstellung angegeben, statt der doppelten; dann wäre  $\Delta\nu = 0,254 \text{ cm}^{-1}$ .



induktor mit schnell laufendem Unterbrecher. Der Druck in der Röhre betrug 1 mm, die Temperatur  $50^{\circ}\text{C}$  (2).

Hier wird auf Grund einer genauen Feststellung der Sichtbarkeit der Interferenzen für alle Gangunterschiede mit Hilfe einer analytischen Methode die Intensitätsverteilung der Spektrallinien errechnet. Die Sichtbarkeitskurve für ein symmetrisches Dublett aus zwei homogenen Linien würde eine periodische Kurve von stets gleichbleibender Amplitude sein. Da die Komponenten eine gewisse, im Falle von  $H_{\alpha}$  beträchtliche Breite aufweisen, ist diese Kurve mit einer nach wachsendem Gangunterschied abfallenden Funktion der Form  $e^{-x}$  zu multiplizieren. Dadurch werden die Minima der resultierenden Sichtbarkeitskurve nach größeren Gangunterschieden verschoben.<sup>1)</sup>

Dies kommt bei den von Michelson wiedergegebenen Kurven deutlich zum Ausdruck. An der gemessenen Sichtbarkeitskurve liegt das erste Minimum bei etwas über 16 mm Plattenabstand, in vollkommener Übereinstimmung mit Ebert (16,2). Das Minimum der punktierten Kurve, die mit Hilfe der errechneten Konstanten konstruiert ist, liegt etwas unter 16, es ist also die Anpassung der Konstanten nicht ganz gelungen. Die Periode der Kurve, wie sie zur Berechnung des Dublettabstandes verwandt wird, ist 30; das Minimum würde also bei unendlich schmalen Dublett Komponenten bei 15 liegen.

Aus der angegebenen Periode ergibt sich hier der ungestörte Dublett Abstand zu  $0,333\text{ cm}^{-1}$  oder  $0,144\text{ \AA-E}$ .

Michelson geht in der zweiten Arbeit auf den ersten Wert mit keinem Wort ein, legt also keinen Wert darauf, die mangelhafte Übereinstimmung aufzuklären. Daher muß man wohl die Angabe von 1887 als durch die bessere Messung überholt betrachten.

1) Bei den Interferometermessungen können subjektive systematische Fehler nicht in dem Maße auftreten, wie beim Ausmessen eines photographischen Dubletts. Der Schrumpfungseffekt ist jedoch nur dann berücksichtigt, wenn man die Michelsonsche Methode zur Verwertung der Sichtbarkeitskurve verwendet. Die diesbezügliche Bemerkung von E. Lau, *Physikal. Ztschr.* 25. S. 61. 1924 kann sich nur auf das Fabry-Perôt-Interferometer beziehen, falls hier der Ordnungsabstand dem wahren Dublett Abstand gleich gemacht wird.

Ch. Fabry und H. Buisson (4) benutzten Geissleröhren „der gewöhnlichen Form“ mit Induktor oder besser Wechselstromantrieb. Die Kapillare wurde quer beobachtet und war in flüssiger Luft gekühlt.  $H_\alpha$  konnte ohne Schwierigkeit getrennt gesehen werden. Die langwellige Komponente war die hellere.  $H_\beta$  war nicht als Dublett meßbar. Als Resultat wird angegeben  $\Delta\nu = 0,307 \text{ cm}^{-1}$ , es ist aber nicht zu ersehen, ob der Wert durch Einstellen mit Okularmikrometer oder auf photographischem Wege erhalten wurde.

F. Paschen und K. W. Meissner (21).

Die Messung geschah hier gleichfalls mit einem Perot-Fabry-Interferometer.<sup>1)</sup> „Als Lichtquelle diente ein Geisslerrohr mit Kapillare von etwa 1,5 mm lichter Weite; Füllung: feuchter Wasserstoff; Beobachtung: senkrecht zur Kapillare; Rohr ohne Kühlung; Druck etwa 5 mm; zur Anregung diente ein Induktorium mit Deprezunterbrecher. Bei Verwendung eines Etalons von 3 mm war  $H_\alpha$  deutlich in zwei Komponenten zerlegt. Es wurden etwa 5 Aufnahmen gemessen, und das Mittel aus diesen Messungen liegt der Paschenschen Angabe  $\Delta\nu = 0,288$ ) zugrunde. Die Genauigkeit der Messung von  $\Delta\lambda$  ist mit etwa 3 Proz. zu veranschlagen.

Nur die ersten Arbeiten von Michelson und Ebert wurden mit dem einfachen Interferometer ausgeführt, der Dublettabstand aus der Sichtbarkeitskurve bestimmt.

Zu den übrigen Messungen sei erwähnt, daß der von A. E. Ruark (22) angegebene Wert von  $H_\gamma$  aller Wahrscheinlichkeit nach identisch ist mit dem von Wood (23).

Was die neuerdings publizierte Messung der Aufnahmen von McLennan und Shrum durch Janicki (9) betrifft, so ist von der Verwertung von Bildern, die nach mehrfacher photographischer Übertragung mit ziemlich grobem Raster als *Positiv* gedruckt wurden, keine erhebliche Genauigkeit zu erwarten, zumal man nicht einmal sicher ist, daß die bei Herstellung des Klischees fast stets angewandte Retusche unterblieb.

---

1) Ich verdanke diese Angaben einer persönlichen Mitteilung von Hrn. K. W. Meissner.

Die bei subjektiver Ausmessung auftretenden Fehlerquellen sind bei Lau (13) eingehend behandelt.

Methodisch einwandfrei sind von den bisher vorliegenden Messungen nur die von (5) und (20). Die beiden einzigen vergleichbaren Werte sind also die folgenden:

Oldenberg	$0,325 \pm 0,02 \text{ cm}^{-1}$ ,
Gehrcke u. Lau	$0,293 \text{ cm}^{-1}$ für $H_{\alpha}$ .

## II. Methode und Apparate.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Wasserstoff in einer weiten Entladungsröhre, die in flüssiger Luft gekühlt wurde, durch Gleichstrom zum Leuchten gebracht.

Die Zerlegung des Spektrums geschah mit Hilfe der Lummer-Gehrcke-Platte. Die erhaltenen Aufnahmen wurden mit einem Mikroregistrierphotometer, ähnlich dem von P. P. Koch angegebenen, im Institut ausgewertet.

### § 3. Lichtquelle.

Die *Entladungsröhre* (Fig. 1) bestand aus dem mittleren Teil *M*, der sich in flüssigem Sauerstoff befand und zur Be-

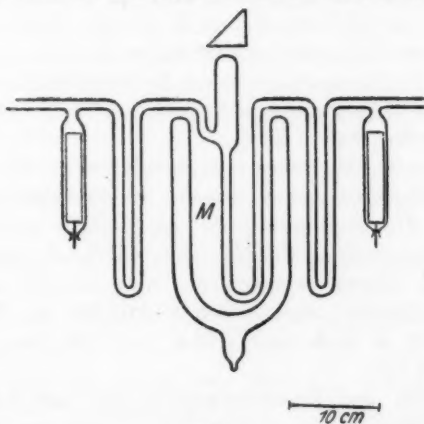


Fig. 1.

obachtung diene. Dieser Teil der Röhre besaß eine lichte Weite von 9, später von 7 mm und bestand aus Glas von 0,2–0,3 mm Wandstärke, um eine möglichst gute Wärme-

leitung zu gewährleisten. Die Längsbeobachtung geschah von oben mit Hilfe eines Reflexionsprismas; die beobachtete Länge der leuchtenden Schicht war 17 cm. Um auch Querbeobachtung zu ermöglichen, war am Dewargefäß ein Streifen unversilbert. Die Zylinderelektroden bestanden aus dünnem Aluminiumblech; um bei Drucken unter 0,04 mm die Entladung aufrecht erhalten zu können, erwies sich die Verwendung einer Wehneltglühkathode als notwendig. Die Gesamtlänge des Rohres zwischen den Elektroden betrug 150 cm.

Der Wasserstoff wurde elektrolytisch erzeugt und durchströmte dauernd die Entladungsröhre. Als Strömungswiderstand diente eine Thermometerkapillare von etwa 0,02 mm lichter Weite bei 50 cm Länge. Vor der Kapillare befand sich ein abschließbares Gefäß mit Manometer. Es war also möglich, das Druckgefälle an der Kapillare zu regulieren und dem Wasserstoff in meßbarer Weise Sauerstoff zuzusetzen.

Als Pumpe diente eine rotierende Quecksilberpumpe nach Gaede. Durch Regulierung der Pumpgeschwindigkeit und des Druckes vor der Kapillare ließ sich der Druck in der Entladungsröhre auf mindestens 10 Proz. konstant halten zwischen 0,2 und 0,01 mm Hg. Der Druck konnte an einem Mc Leodschen Manometer kontrolliert werden. — Vor und hinter der Entladungsröhre waren Ausfrieraschen vorgesehen, die auf der einen Seite Quecksilberdämpfe, auf der anderen Fettdämpfe fern halten sollten.

Der Betrieb der Röhre erfolgte mit dem Gleichstrom einer Hochspannungsmaschine von Siemens-Schuckert (max. 5000 Volt, 0,1 Amp.). Die Regulierung der Stromstärke geschah durch Spannungsänderung an der Maschine, die Stromzuführung über Draht- und Silitwiderstände von etwa 200 000 Ohm. Die Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden der Entladungsröhre betrug je nach dem Druck und dem Sauerstoffzusatz 1200—2000 Volt.

Bezüglich des Intensitätsverhältnisses der Balmerlinien zum Viellinienspektrum wurden die Angaben von Wood (23), Mc Lennan und Shrum (15) bestätigt. Die Glaswand im gekühlten Teil des Rohres wirkt besonders stark katalytisch und verursacht Rekombination der H-Atome. Sorgt man durch Sauerstoffzusatz für Bildung einer Eisschicht an der Rohrwand,

so kann die katalytische Wirkung unterdrückt werden. Bei Drucken zwischen etwa 0,01 und 0,2 mm gelang es durch 10–20 Volumproz. Sauerstoff leicht, auch mit Stromstärken von 15 Milliamp. in dem 7 mm weiten Rohr die Farbe der Entladung im gekühlten Teil ebenso rot zu erhalten wie im ungekühlten. Über 0,3 mm aber schien die Eisschicht unter dem Einfluß der Entladung zu verschwinden, so daß einige Sekunden nach dem Einschalten die anfänglich tiefrote Farbe in Weiß umschlug und Schichtung auftrat. (Geschichtete Entladung habe ich nur erhalten, wenn das Viellinienspektrum in merklicher Stärke emittiert wurde.)

#### § 4. Spektroskop.

a) Der Abstand der Dublett Komponenten beträgt etwa  $\frac{1}{45\,000}$  der Wellenlänge der jeweiligen Linie. Da es darauf ankommt, die genaue Form der Intensitätskurve zu erhalten, muß das Auflösungsvermögen des Spektroskops ein Vielfaches von 45 000 sein, wenn man zuverlässige Resultate erhalten will. Das Dispersionsgebiet muß so groß sein, daß benachbarte Ordnungen sich nicht mehr beeinflussen können.

Da die Firma Carl Zeiss dem Institut mehrere vorzügliche Planplatten zur Verfügung stellen konnte, wurden die Messungen in der vorliegenden Arbeit mit Lummer-Gehrcke-Platten ausgeführt.

Es wurden drei Platten benutzt, deren Konstanten in Tab. 1 aufgeführt sind.

Tabelle 1.<sup>1)</sup>

Bezeichnung	Dicke in mm	$n$		
		$\lambda = 6563$	4861	4341
<i>A</i>	5,002	1,5144	1,5226	1,5270
<i>I</i>	4,954	1,5077	1,5157	1,5201
<i>G</i>	4,984	1,5080	1,5160	1,5205

Die Länge betrug bei den Platten *A* und *I* 17 cm, bei *G* 26 cm. Die Brechungsexponenten wurden durch sorgfältige

1) Bei den ersten Messungen (seit November 1923) standen nur die beiden ersten Platten zur Verfügung; Platte *G* wurde erst Februar 1925 fertiggestellt.

Messungen mit dem Refraktometer nach Pulfrich für sechs Wellenlängen festgestellt. Die vierte Stelle ist um 0,2 Einheiten unsicher.

Um die Platten zu prüfen, wurden Aufnahmen von Linien mit Komplexstrukturen, an welchen eine genügende Anzahl von zuverlässigen Messungen vorliegen, hergestellt.

Zunächst wurden die Cd-Linien einer Quarzbogenlampe betrachtet. Es zeigte sich bei keiner der Linien ein Geist, die rote Linie erschien durchaus einfach.

Fig. 2 zeigt Cd 6439 (Platte *G*, Dispersionsgebiet  $359 \cdot 10^{-3}$  Å.-E.). Die Halbwertsbreite der Linie beträgt nach dieser Aufnahme  $25 \cdot 10^{-3}$  Å.-E. Fig. 3 ist Cd 5086 mit Platte *A*. Der Trabant + 0,08 ist nur in den hohen Ordnungen leidlich getrennt. (Platte *A* hat einen erheblichen Keilfehler, etwa  $\frac{1}{2}''$ , so daß nicht alle Ordnungen gleichzeitig scharf werden können, vgl. (6).] Fig. 4 das gleiche mit Platte *G* (Dispersionsgebiet  $220 \cdot 10^{-3}$  Å.-E.). Hier ist der Trabant vollständig getrennt. Sein Abstand von der Mitte der Hauptlinie beträgt  $78 \cdot 10^{-3}$  Å.-E., seine Halbwertsbreite  $14 \cdot 10^{-3}$  Å.-E. Die Hauptlinie zeigt Selbstumkehr, der Trabant auf der kurzwelligen Seite ist kaum zu erkennen. Fig. 5 ist mit geringerer Stromdichte gemacht, hier tritt auch der kurzwellige Trabant gut hervor, die Hauptlinie zeigt keine Verdoppelung mehr.

Die Belichtung war hier relativ schwächer. Die Hauptlinie ist relativ zu den Trabanten erheblich stärker, da sie geringere Selbstumkehr zeigt, der Trabant + 0,08 scheint allerdings auch im Vergleich mit dem anderen Trabanten auf der kurzwelligen Seite an Intensität verloren zu haben, er ist nur ganz schwach zu erkennen.

An der grünen Quecksilberlinie 5461 Å.-E. wurde ebenfalls die von anderen Autoren festgestellte Anordnung der Komponenten beobachtet. Um einen qualitativen Vergleich anzustellen, kreuzte ich Platte *A* mit einer Hilgerschen Platte geringerer Qualität<sup>1)</sup> von 4,5 mm Dicke und stellte eine Aufnahme der blauen Hg-Linie 4359 Å.-E. her. Die aus dem so gewonnenen Punktbild berechneten Trabantenabstände, welche sich über zwei Dispersionsgebiete der einzelnen Platte er-

1) Die Platte *I*, welche besser ist als *A*, war noch nicht fertiggestellt.

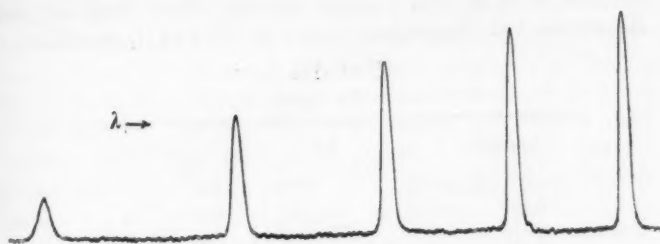


Fig. 2. Cd 6439.

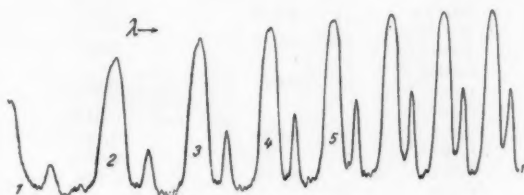


Fig. 3. Cd 5086.

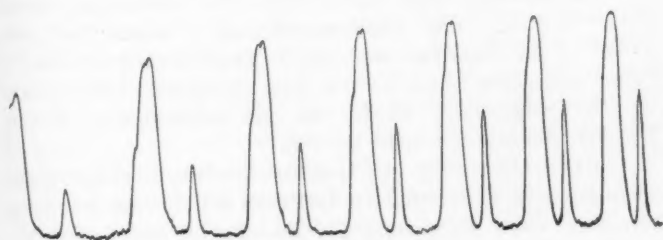


Fig. 4. Cd 5086.

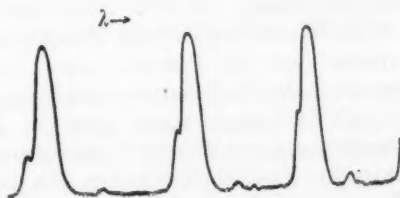


Fig. 5. Cd 5086.

strecken, sind in Tab. 2 wiedergegeben. Zum Vergleich sind Messungen von Nagaoka (18) und v. Baeyer (1) angeführt.

Tabelle 2.

Hg 4359.

Nagaoka	Verf.	v. Baeyer
+ 0,237 Å.-E.		
0,222		
0,182	0,182 Å.-E.	0,185 Å.-E.
0,157		
0,107	0,107	0,114
0,046	0,044	0,044
0,029	0,027	0,028
0,019	0,019	0,019
+ 0,0029 }	0,000	0,000
- 0,0029 }		
0,0087 }	0,017	0,017
0,0208 }		
0,047		0,045
0,096	0,096	0,093
0,103	0,107	0,107
0,161	0,159	0,159
0,218		
- 0,239		

Die Abweichungen gegen Nagaoka übersteigen nicht  $2 \cdot 10^{-3}$  Å.-E., das Auflösungsvermögen betrug bei mir  $9 \cdot 10^{-3}$  Å.-E. Zum Teil sind von Nagaoka zwei gleich starke Linien angegeben, wo v. Baeyer und ich nur eine Linie finden.

Die Hilgerplatte wurde, als die schlechteste, zu den Wasserstoffmessungen nicht benutzt.

b) Die Aufstellung der spektroskopischen Anordnung geschah in einem Kellerraum des Institutes auf eisernen Schienen, welche an einer Außenwand des Gebäudes in einem Abstände von 30 cm und parallel mit ihr befestigt waren. Zur Vorzerlegung diente ein Monochromator mit zwei Abbeschen Prismen fester Ablenkung von 4 cm Höhe und einem Kollimator von 5 cm Öffnung und 30 cm Brennweite. Zwischen der Lummerplatte und den Prismen befand sich ein großer Nicol, der nur die in der Einfallsebene polarisierte Komponente des Lichtes auf die Lummerplatte gelangen ließ (6). Die Lummerplatte selbst muß sorgfältig vor Temperaturschwankungen geschützt werden (6). Der Behälter, in dem sich die, im übrigen kreisrunde Platte zur Aufnahme befand, ist ein rundes dosen-



förmiges Gefäß mit doppeltem Boden und Deckel. Die Seitenwand besteht aus 1,5 mm starkem Messingblech und besitzt zwei rechteckige Öffnungen für Ein- und Austritt des Lichtes. Die Lummerplatte ist zwischen vier Filzstücken von je 1 cm Dicke gelagert, wie aus Fig. 6 ersichtlich ist. Boden und Deckel des Gefäßes sind so eingerichtet, daß man Wasser hindurchströmen lassen kann. Es zeigte sich aber, daß es genügt, sie mit ruhendem Wasser zu füllen.

Die Brennweite des Kammerobjektivs wurde so gewählt, daß die Belichtungszeit eine Stunde womöglich nicht überstieg, daß andererseits aber die Breite der Interferenzlinien auf der

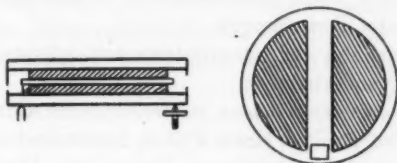


Fig. 6.

photographischen Platte unbedingt groß war neben dem Korn der lichtempfindlichen Schicht. Für die ersten drei Linien der Balmerreihe gelangte dementsprechend ein Fernrohrobjektiv von 85 cm Brennweite zur Verwendung, während bei  $H_\beta$  und  $H_\gamma$  ein solches von 50 cm benutzt werden mußte, damit die Expositionsdauer nicht zu lang wurde. Der Abstand der verwerteten Ordnungen auf der Platte betrug im ersten Falle 5—3 mm, im zweiten entsprechend weniger. — Die Einstellung des Kameraauszuges auf größte Schärfe der Interferenzen geschah mit Hilfe der Cd-Linien einer Vakuumbogenlampe. — Die Aufstellung des Spektroskopes war unbedingt erschütterungsfrei, die Temperatur des Raumes hinreichend konstant. Die Hochspannungsmaschine war in einem anderen Raum aufgestellt.

#### § 5. Aufzeichnung der Intensitätsverteilung.

a) Die *Aufzeichnung der Intensitätsverteilung*, wie sie sich in dem Bilde vorfindet, das die spektroskopische Anordnung entwirft, geschah auf dem Wege über die photographische Platte.

Für die blauen und violetten Linien der Balmerreihe ist jede Bromsilberplatte sehr empfindlich. Für die rote Linie  $H_\alpha$  dagegen muß die Schicht durch Baden in geeigneten Farbstoffen sensibilisiert werden. Es wurden benutzt für  $H_\alpha$ : Hauff-Extrarapid in Dicyanin oder Pinachromblau sensibilisiert. Bei manchen Emulsionsnummern waren die Platten auch bei Dicyanin tadellos klar. Agfa-Panchromatisch, Perutz Perchromo B und Panchromatische Rapidplatte besitzen eine ausgezeichnete Empfindlichkeit im Roten bis etwa 7200 Å.-E. und arbeiten einwandfrei klar. Bei Perutz-Panchromatische Rapidplatte traten gelegentlich kleine schwarze Punkte in der Schicht auf, die beim Photometrieren stören können. Perchromo B besitzt Zwischenguß.

Die Herstellung der Intensitätsmarken erfolgte mit Stufenblende und Zylinderlinse (7).

b) Das *Registrierphotometer*, mit welchem die Aufnahmen ausgewertet wurden, ist nach einem Prinzip konstruiert, welches dem von P. P. Koch (10) angegebenen ähnlich ist. Das Instrument wurde nach Angaben von Hrn. Prof. K. Försterling zum Teil in der Institutswerkstatt, zum Teil bei der Firma Carl Zeiss hergestellt. Als Unterbau dient ein Gestell vom Stereokomparator nach Pulfrich. Der einzige prinzipielle Unterschied gegenüber der Kochschen Konstruktion besteht darin, daß an Stelle der sogenannten Kompensationszelle ein Widerstand getreten ist. Diese Zelle vergrößert, wie Koch bereits bemerkt, die Trägheit der Anordnung ganz beträchtlich. Dazu kommt ein anderer Übelstand. Bei jeder Registrierung muß man im allgemeinen den Maximalausschlag des Instrumentes der Schwärzung der betreffenden Platte anpassen. Dies muß bei der Kochschen Schaltung durch Regulierung der Lichtmenge geschehen, welche auf die zweite Zelle fällt. Dadurch verändert man aber gleichzeitig die Einstellungsträgheit. Eine Variation ist aus diesem Grunde praktisch nur in relativ engen Grenzen möglich. Ersetzt man die Zelle aber durch einen Flüssigkeitswiderstand, so geschieht die Einstellung des Maximalausschlages in der einfachsten Weise durch Regulierung der Lampenspannung. Die Helligkeit der Lampe läßt sich ohne besondere Schwierigkeit während der 5 Minuten dauernden Registrierung konstant halten. Als Lichtquelle dient eine 1,5 Wattlampe

für 6 Volt. Die Empfindlichkeit des Instrumentes ist so groß, daß bei einem Querschnitt des photometrierenden Lichtbündels von  $0,002 \text{ mm}^2$  auf der zu photometrierenden Platte noch starke Schwärzungen ausgewertet werden können. — Das Voltmeter ist ein Einfadenelektrometer nach Wulff mit einem  $3 \mu$  Platinfaden von 65 mm Länge, der am unteren Ende an einem Quarzbügel von  $10 \mu$  Dicke befestigt ist. Das Instrument wurde in der Institutswerkstatt gebaut. Der Faden wird auf der 6 cm breiten Registrierplatte in 120facher Vergrößerung abgebildet, gleichzeitig läßt sich seine Stellung auch während des Registrierens dauernd auf einer Mattscheibe beobachten. Der Ausschlag von 6 cm auf der Platte entspricht etwa 2 Volt.<sup>1)</sup>

c) Die *Entzerrungsmethode*. Werden die mit Lummerplatten gewonnenen Aufnahmen eines Dubletts im Registrier-

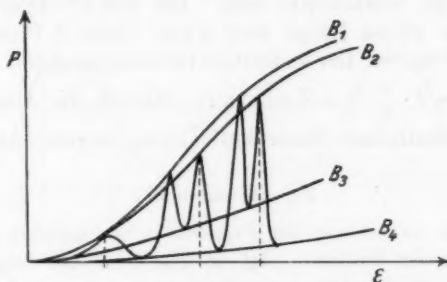


Fig. 7.

photometer registriert, so ergeben sich Kurven der Gestalt Fig. 7. Es sind hier die Photometerausschläge  $P$  als Funktion der Austrittswinkel  $\epsilon$  der Strahlen gegen eine Begrenzungsfläche der Lummerplatte aufgetragen. Entsprechende Punkte an verschiedenen Ordnungen sind durch die Kurven  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $B_3$ ,  $B_4$  (Bezugslinien) verbunden (die kurzwelligen Dublett-komponenten durch  $B_1$ , die langwelligen durch  $B_2$ , die tiefsten Punkte zwischen den Komponenten durch  $B_3$  und die tiefsten Punkte zwischen den Ordnungen durch  $B_4$ ). Um zu einer unverzerrten Darstellung der Intensitätsverteilungskurve zu ge-

1) Auf Grund der mit dem beschriebenen Instrument gewonnenen Erfahrungen wurde von der Firma Carl Zeiss ein Registrierphotometer konstruiert, das sich jetzt im Handel befindet.

langen, müssen die Photometerkurven so transformiert werden, daß die  $B$ -Linien in Parallele zu  $P = 0$  übergehen und daß außerdem die Ordnungsabstände, die mit wachsendem  $\varepsilon$  abnehmen, einander gleich werden. Die Entzerrung wird zunächst mit Hilfe der Intensitätsmarken, welche die Beziehung  $P = F(I)$  ( $I$  = Intensität) liefern, der Ordinatenmaßstab in  $I$  linear gemacht. Die  $B$ -Linien bilden nun in erster Näherung ein Geradenbüschel durch den Punkt  $P = 0$ , da die Intensität der Interferenzstreifen der Winkeldispersion umgekehrt proportional ist und diese in dem benutzten Winkelbereich proportional  $1/\varepsilon$  ist. Nur bei genügend langer Lummerplatte, wenn am Ende der Platte kein Licht verloren geht, werden die  $B$ -Linien geradlinig verlaufen. Wenn die Ordnungen nahe dem streifenden Austritt benutzt werden sollen, muß die Plattenlänge beträchtlich sein. Bei  $\varepsilon = 1^\circ$  schneidet eine Platte von 26 cm Länge und 5 mm Dicke 3 Proz. ab, bei  $1,3^\circ < 1$  Proz. — Der endgültige Ordinatenmaßstab ergibt sich durch  $I' = I \cdot \frac{c}{\varepsilon}$  ( $c$  = Zahlfaktor), während die Abszissen mit einer quadratischen Näherungsfunktion umgerechnet werden.

#### § 6. Meßmethode.

a) Die *Auswertung* der *Registrierkurven* geschah prinzipiell nach folgender Methode. Ist in Fig. 8  $K$  die Schwärzungskurve einer Spektrallinie, von der wir annehmen, daß die vorhandenen Unsymmetrien allein durch Zufälligkeiten verursacht wurden, so werden parallel zur Abszisse eine Reihe von Linien ( $a_1, a_2 \dots$ ) gelegt und die Abszissen der Punkte  $P_1, P_1', P_2, P_2'$  gemessen. Wenn über eine hinreichend große Anzahl von Punkten das Mittel genommen wird, so ist der resultierende Wert  $S$  die Abszisse des Schwerpunktes der von der Kurve umschriebenen Fläche.

Um die Messung möglichst bequem und übersichtlich zu gestalten, wurde die Methode folgendermaßen ausgeführt. In Fig. 8 seien  $A$  und  $B$  Spiegelbilder an  $G$ . Es soll der Abstand des Schwerpunktes  $S$  von der Marke  $M$  bestimmt werden. Zu diesem Zweck werden die Kurvenbilder parallel zur Abszisse verschoben. Sie werden sich nur dann völlig decken, wenn die Kurve  $K$  vollkommen symmetrisch ist. Im anderen

Fälle werden sich  $K$  und  $K'$  in zwei Punkten gleicher Höhe überschneiden. Es ist dann der gesuchte mittlere Abstand dieser beiden Schnittpunkte von  $M$  oder  $M'$  gleich dem halben Abstände  $M, M'$ , der sich leicht messen läßt.

Auf diese Weise läßt sich, besonders bei einigermaßen symmetrischen Kurven, die Lage des Schwerpunktes sehr rasch bestimmen, denn es genügt, die Kurven längs eines möglichst langen Stückes zur Deckung zu bringen, um die Lage von  $S$  durch eine Ablesung zu gewinnen.

Die Ausführung des Verfahrens geschah nun so, daß von der Registrierplatte zwei Kopien auf Diapositivplatten her-

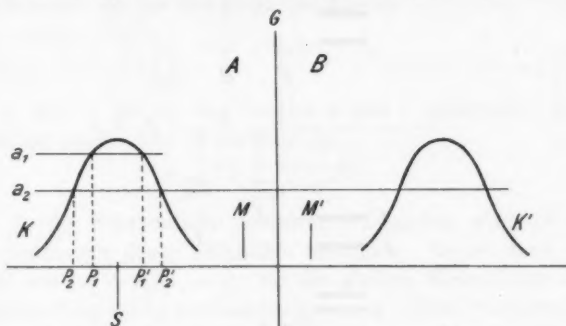


Fig. 8.

gestellt wurden. Diese Platten mit den Schichtseiten aufeinandergelegt liefern die beiden Spiegelbilder. In die Gelatineschicht jeder Platte wird eine Linie geritzt, der Abstand der Linien wird gemessen, nachdem zwei korrespondierende Kurvenspitzen zur Deckung gebracht sind.<sup>1)</sup>

1) Die Platten wurden mit Klammern aneinandergepreßt, so daß die senkrechten und wagerechten Justierlinien, die auf der Wiedergabe der Registrierplatte nicht zu erkennen sind, sich genau deckten und dann an der unteren Kante gemeinsam abgeschliffen. Zum Messen wurden dann beide Platten mit den geschliffenen Kanten gegen eine Stahlschiene gelegt, die untere Platte durch Anschläge festgehalten, die obere zur Einstellung verschoben.

Die Messungen wurden mit Hilfe eines Koordinatenmeßapparates nach Pulfrich ausgeführt, der mir von der Firma Carl Zeiss zur Verfügung gestellt wurde. Ich möchte besonders Hrn. Prof. Pulfrich für die Überlassung des Instrumentes an dieser Stelle herzlich danken.

Die Strichbreite der Registrierkurven betrug in der oberen Hälfte der Dublett Komponenten 0,05 bis 0,08 mm bei einem Komponentenabstand von 10 mm, so daß bei glatten Kurven eine Einstellgenauigkeit von 0,5—1 Proz. erreicht werden konnte.<sup>1)</sup>

Neben der sicheren Einstellung auf die Maxima bietet dieses Verfahren die Möglichkeit, eine Unsymmetrie der Kurven mit großer Sicherheit zu erkennen. Dies ist von besonderer Bedeutung, da sich an einigen Balmerlinien die eine Komponente als unsymmetrisch erwiesen hat (vgl. Fig. 12, S. 589).

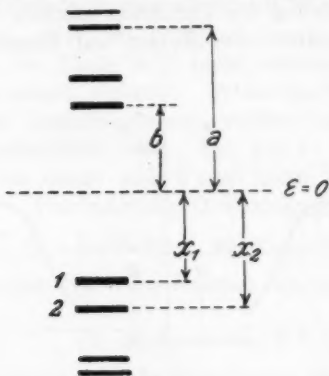


Fig. 9.

b) Die *Umrechnung der Schwärzungskurven auf wahre Intensitäten* geschah mit Hilfe einer Registrieraufnahme, welche bei gleicher Einstellung des Photometers von den Intensitätsmarken und den dazu gehörenden Interferenzstreifen hergestellt wurde. Die Registrierung geschah hier in natürlicher Größe, es wurden vor und nach den Interferenzstreifen die Marken registriert. Bei der besonderen Wahl der Stufenblende lieferten die Stufen der treppenförmigen Kurve der Intensitätsmarken direkt die Skala der Intensitäten für den Ordinatenmaßstab.

c) Die *Berechnung der Dublettabstände in Wellenzahlen* aus den an den Kurven gemessenen Abständen der Ordnungen und Komponenten kann nach zwei verschiedenen Verfahren erfolgen:

1) Aus drucktechnischen Gründen mußten in den Figg. 2—5, 11, 12, 17 und Tafel I u. II die Reg.-Kurven nachgezeichnet und verstärkt wiedergegeben werden.

1. durch alleinige Verwendung der gegenseitigen Abstände der Linien auf der photographischen Aufnahme (6).

2. durch Messung der absoluten Winkel, welche die aus der Lummerplatte kommenden Strahlen mit der Plattenebene bilden. Hierzu ist die Kenntnis der Bildweite der Kamera notwendig. Diese Bildweite kann, wenn die verwandte Lummerplatte keine Focaleigenschaft besitzt, der Brennweite des Kameraobjekts gleichgesetzt werden. Wegen der später (S. 588) zu besprechenden Fehler, die hierbei leicht auftreten, ist es besser, nach 1. zu verfahren und die Bildweite aus den Ordnungsabständen zu berechnen. Mit den aus Fig. 9 ersichtlichen Bezeichnungen ist die Schwingungsdifferenz:

$$\Delta v = \frac{\sin^2 \varepsilon_2 - \sin^2 \varepsilon_1}{2\lambda \left(1 - n^2 - n\lambda \frac{dn}{d\lambda}\right)} = (x_1 + x_2)(x_2 - x_1) \frac{1}{2f^2 \lambda \left(1 - n^2 - n\lambda \frac{dn}{d\lambda}\right)},$$

wenn  $\varepsilon_2$  und  $\varepsilon_1$  die zu den Streifen 2 und 1 gehörenden Austrittswinkel sind. Die Brennweite ist:

$$f^2 = \frac{D(a+b)(a-b)}{\lambda \sqrt{n^2 - 1}},$$

wenn  $D$  die Plattendicke bedeutet. Zunächst wird  $f^2$  aus allen Ordnungen einer Aufnahme bestimmt. Es ist dann der Faktor von  $(x_1 + x_2)(x_2 - x_1)$  für die gleiche Wellenlänge und die gleiche Einstellung der Kamera konstant. Diese Berechnungsweise hat sich als sehr einfach und sicher erwiesen, sie ist im wesentlichen identisch mit der von O. v. Baeyer (1) angegebenen.

### III. Fehlerquellen.

Bei der mangelhaften Übereinstimmung der von verschiedener Seite gewonnenen Ergebnisse für die Dublett-Abstände der Balmerlinien ist eine eingehende Untersuchung der möglichen Fehler von besonderer Wichtigkeit. Es sollen im folgenden die Fehlerquellen nur so weit besprochen werden, wie sie im unmittelbaren Zusammenhang mit den in der vorliegenden Arbeit gültigen Versuchsbedingungen einer Diskussion bedürfen.

#### § 7. Lichtquelle.

a) Die Komponenten der Wasserstoffdubletts besitzen eine beträchtliche Beute, auch wenn die Entladungsröhre auf 100° abs. abgekühlt wird. Die Halbwertsbreite beträgt auch in günstigen Fällen immer noch  $\frac{2}{3}$  des Abstandes der Kompo-

nenten. Es wird daher die Intensitätsverteilung jeder Komponente durch diejenige der anderen beeinflusst und zwar bewirkt die Überlagerung ein Zusammenrücken der resultierenden Maxima (20). Wenn man voraussetzt, daß die Intensitätsverteilung jeder Komponente einem Gesetz der Form:

$$J = e^{-x^2}$$

folgt, wenn  $x$  proportional der Schwingungszahl ist, daß ferner jede Komponente symmetrisch, also tatsächlich einfach ist, so läßt sich der Schrumpfungseffekt leicht berechnen. Die allgemeine Darstellung eines beliebigen Dubletts mit dem wahren Abstand  $a$  der ungestörten Einzellinien ist:

$$f(x) = \frac{1}{b_1} e^{-x^2} + \frac{1}{b_2} e^{-(x-a)^2}.$$

$b_1/b_2$  ist das Intensitätsverhältnis der ungestörten Komponenten. Für ein symmetrisches Dublett vereinfacht sich der Ausdruck zu

$$f(x) = e^{-x^2} + e^{-(x-a)^2}.$$

Die Verschiebung des Einzelmaximums ist dann in erster Näherung:

$$\Delta = \frac{a}{e^{a^2} + 1 - 2a^2}.$$

Die folgende Tabelle gibt die gesamte Verkleinerung des Dublettabstandes (ausgedrückt in Prozents des gemessenen Abstandes der Maxima) als Funktion der relativen Sattelhöhe für *symmetrische* Dubletts an. Diese ist definiert als  $s/m \cdot 100$ , wenn  $s$  die Sattelhöhe,  $m$  die Höhe der Maxima bedeutet.

Tabelle 3.

Rel. Sattel- höhe in %	Korrektion	Rel. Sattel- höhe in %	Korrektion	Rel. Sattel- höhe in %	Korrektion
85	11,6	71	4,1	57	1,45
84	10,6	70	3,8	56	1,35
83	9,8	69	3,6	55	1,25
82	9,1	68	3,4	54	1,15
81	8,4	67	3,1	53	1,10
80	7,7	66	2,9	52	1,0
79	7,1	65	2,7	51	0,95
78	6,6	64	2,5	50	0,90
77	6,2	63	2,3	49	0,8
76	5,8	62	2,1	48	0,75
75	5,4	61	2,0	47	0,7
74	5,0	60	1,85	46	0,6
73	4,7	59	1,70	45	0,55
72	4,4	58	1,55		



Wenn das Dublett unsymmetrisch ist, sind die entsprechenden Verschiebungen der Maxima zu berechnen nach:

$$\Delta_1 = \frac{a}{b e^{a^2} + 1 - 2a^2}.$$

$$\Delta_2 = - \frac{b a}{e^{a^2} + b}.$$

Die relativen Sattelhöhen, welche bei den verschiedenen Linien der Balmerserie erreicht werden konnten, waren, um ein Beispiel zu geben, für  $H_a$  36 Proz.,  $H_\gamma$  48 Proz.,  $H_z$  65 Proz. Die Messung der Sattelhöhen, auf Grund deren die Korrektur angebracht wurde, geschah mit Hilfe der Intensitätsmarken, welche bei beliebigen Schwärzungen eine einwandfreie Bestimmung gestatten.

b) Gegen die Beobachtung durch dicke Schichten leuchtenden Wasserstoffs läßt sich ein Einwand geltend machen. Es ist denkbar, daß durch Selbstumkehr eine Veränderung der Intensitätsverteilung zustande kommt, wie dies etwa bei Hg-Dampflampen beobachtet werden kann. Eine derartig starke Deformation der Intensitätsverteilung innerhalb einer Spektrallinie kann jedoch nur zustande kommen, wenn durch Unterschiede des Druckes oder der Temperatur innerhalb des beobachteten Gases das Licht auf dem Wege zum Beobachter Schichten durchsetzt, in welchen die Absorptionslinien schärfer sind, als die Emissionslinien in den Schichten, von denen das Licht herkommt. In einer homogenen Schicht leuchtenden Gases ist eine Umkehrung oder eine unsymmetrische Änderung an der Intensitätsverteilung der Spektrallinie auch bei beliebig dicken Schichten nicht zu erwarten.

Bei der Form der benutzten Entladungsröhre, welche, soweit sie zur Beobachtung benutzt wurde, völlig in flüssigen Sauerstoff eingetaucht war, überall den gleichen Querschnitt und die gleiche Wandstärke besaß, ist eine Selbstumkehr der Linien unwahrscheinlich. Daß ein solcher Effekt unter den hier benutzten Versuchsbedingungen nicht in merklichem Maße auftritt, konnte durch Vergleich von Aufnahmen quer und längs zur Rohrachse nachgewiesen werden. Obwohl bei Querbeobachtung das Licht aus der Rohrmitte kommend sicherlich kältere Schichten durchsetzt, konnte kein Unterschied im

Dublett-Abstand oder der Intensitätsverteilung gegenüber Längsbeobachtung festgestellt werden.

c) Die Aufspaltung der Spektrallinien der wasserstoffähnlichen Spektren im elektrischen Felde ist der Kernladungszahl umgekehrt proportional, daher beim Wasserstoff am größten. Ein elektrisches Feld ist bei der Anregung zur Lichtemission notwendig. Bei der benutzten Anordnung betrug die Feldstärke innerhalb der positiven Säule etwa 10 Volt/cm. Beim Vergleich der Ergebnisse mit der Theorie wird die Wirkung des Feldes besprochen werden.

d) Wie S. 564 bemerkt wurde, tritt die Balmerserie in den Wasserstoffröhren nicht allein auf. Wie störend fremde Linien die Messung beeinflussen können, zeigt die Tatsache,

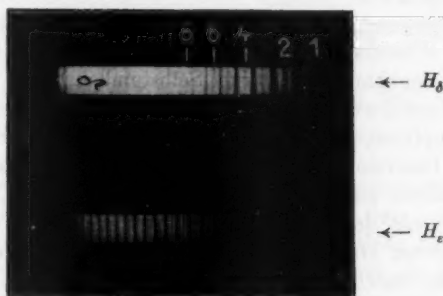


Fig. 10.

daß Mc Lennan und Lowe (14) eine dritte Komponente feststellten, welche nach Oldenberg (19) sehr wahrscheinlich dem Stickstoff zuzuschreiben war. Da die Dispersion des zur Vorzerlegung dienenden Prismenapparates relativ gering ist, so können noch Linien mit den Interferenzstreifen zusammenfallen, deren Wellenlänge um ein Vielfaches des Dispersionsgebietes von derjenigen der betreffenden Balmerlinie verschieden ist. Fällt eine solche Linie, etwa des zweiten Spektrums, mit einer Dublett-komponente zusammen, aber nicht genau in ihre Mitte, so ist sie von dieser nicht zu trennen, und verursacht eine Verlagerung des Maximums, fälscht also den Dublett-Abstand. Bei allen meinen Aufnahmen an  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$  und  $H_\gamma$  war die Intensität der Balmerlinien groß neben der des zweiten

Spektrums; bei  $H_\delta$  und  $H_\epsilon$  dagegen ist dies nicht der Fall. Fig. 10 zeigt eine Aufnahme dieser Linien. Man erkennt deutlich die Linien des Viellinienspektrums, besonders zwischen  $H_\epsilon$  und  $H_\delta$ . Bei  $H_\delta$  halte ich eine Fälschung des Abstandes für unwahrscheinlich, während sie bei  $H_\epsilon$  leicht möglich ist.

Bei Aufnahmen mit verschiedenen Lummerplatten muß sich die Wirkung einer fremden Linie zeigen, wenn diese um ein Vielfaches des Dispersionsgebietes von der Balmerlinie entfernt ist; gehören dagegen beide Linien zu derselben Ordnung, so muß sich der gemessene Dublettastand wie auch das Intensitätsverhältnis der Dublett Komponenten mit der Intensität des zweiten Spektrums ändern.

#### § 8. Fehlerquellen bei der Lummerplatte.

a) In der kürzlich in diesen Annalen erschienenen Arbeit des Hrn. van Cittert (2) sind eine Reihe von systematischen Fehlern angeführt, die bei Messungen mit Lummerplatten auftreten können. Es ist daher notwendig, diese Fehlerquellen hier eingehend zu behandeln.

Es ist zunächst S. 373—376 der zitierten Arbeit der Umstand besprochen, daß durch die mangelhafte Auflösungskraft der Lummerplatte, die jede Spektrallinie breiter wiedergibt, als sie von einem idealen Instrument unendlich hohen Auflösungsvermögens gegeben würde, eine verstärkte Verschiebung der Dublettmaxima durch vermehrte Überlagerungswirkung auftreten muß. Abgesehen davon, daß bei dem größten Teil meiner Aufnahmen die Verhältnisse wesentlich günstiger lagen, als in dem Beispiel, das den erwähnten Betrachtungen zugrunde liegt (29 Teilstrahlen statt 15,  $\tau = 0,918$  statt 0,833), ist der Fehlerquelle nur eine untergeordnete Bedeutung beizumessen, sofern nur auf die normale Oldenbergsche Schrumpfung bei der Verwertung der Aufnahmen Rücksicht genommen wird. Wenn nämlich die vom Spektroskop gelieferte Intensitätsverteilung als richtig angesehen wird, so wird zwar auf eine falsche Halbwertsbreite der Komponenten geschlossen; es wird aber, bei Anbringung der Schrumpfungskorrektur aus der relativen Sattelhöhe, ein wesentlicher Fehler in der Abstandsbestimmung nicht begangen. Bei den Figg. 2 und 3 des Hrn. van Cittert würde nach der resultierenden Intensitäts-

verteilung entsprechend dem S. 576 meiner Arbeit angegebenen Verfahren bei Fig. 2 eine Korrektur von 1,6 Proz., bei Fig. 3 eine solche von 4,7 Proz. anzubringen sein.

Bei meinen Zahlenwerten ist eine Schrumpfungskorrektur aus später angegebenen Gründen überhaupt nicht angebracht worden. Sie würde bei  $H_a$  in keinem Falle 1,5 Proz. übersteigen.

Weitere Fehlerquellen sind denkbar wegen der Abnahme des Reflexionskoeffizienten  $\tau$  mit wachsendem Winkel der interferierenden Teilstrahlen gegen die Lummerplattenfläche (v. Cittert, S. 377, II). Diese Teilstrahlen haben ja bei der Lummerplatte stets mit wachsendem Gangunterschied abnehmende Intensität; diese Abnahme erfolgt desto langsamer, je kleiner der Ausfallswinkel ist; die Interferenzen werden desto schärfer, je mehr Teilstrahlen wirken und je langsamer die Intensität von Strahl zu Strahl abnimmt. Bei unendlich langer Platte ist die Gesamtintensität, die in jede Ordnung fällt, die gleiche, unabhängig vom Ausfallswinkel; bei kurzen Platten dagegen tritt am Plattenende ein Lichtverlust ein; der nahe dem streifenden Austritt am größten ist, weil bei  $\tau \approx 1$  die Intensitätsabnahme der Strahlen langsam erfolgt, also viele Strahlen auftreten. Der Lichtverlust beträgt bei 5 mm Plattendicke,  $1,3^\circ$  Austrittswinkel bei 17 cm Plattenlänge (19 Strahlen) 4 Proz., bei 26 cm (29 Strahlen)  $< 1$  Proz. der Gesamtintensität. (Reflexionskoeffizient  $\tau = 0,918$  bei  $n = 1,508$ ). Die Intensität des letzten austretenden Strahles ist 5 Proz. bzw. 0,8 Proz. des ersten. Dieser nach außen abnehmende Lichtverlust würde einen relativen Anstieg der Intensität nach außen bedingen, der eine Verschiebung des Maximums der einzelnen Komponente nach außen zur Folge hätte. Da der Effekt nach außen abnehmen muß, bewirkt er eine *Verengung* des Dubletts. Bei meinen Aufnahmen mit der langen Platte kann der Effekt aber nicht aufgetreten sein, da im allgemeinen von  $1,3^\circ$  bis  $2^\circ$  gemessen wurde, also auch im ungünstigsten Falle der Lichtverlust kleiner als 1 Proz. war.

Eine zweite Wirkung der Abnahme von  $\tau$  besteht in einer nach außen zunehmenden Unschärfe der Interferenzen (v. Cittert, S. 377, XX I). Wir nehmen an, daß die Lummerplatte so lang ist, daß die Lichtverluste am Ende zu vernachlässigen sind. Wenn dann durch Abnahme von  $\tau$  die Linien in nach außen

zunehmendem Maße verbreitert wiedergegeben werden, so muß sich dies in einer zunehmenden relativen Sattelhöhe äußern. Nehmen wir an, daß sich die verbreiterte Linie noch darstellen läßt durch  $e^{-px^2}$ , nur mit größerer Halbwertsbreite, so läßt sich aus der experimentell gefundenen Zunahme der relativen Sattelhöhe die an der einzelnen Linie durch Abnahme von  $\tau$  bewirkte Unsymmetrie näherungsweise berechnen. Betrachten wir Platte 86  $H_\alpha$ ; hier ändert sich  $S$  (Sattelhöhe) zwischen zwei Ordnungen um 9 Proz. Sehen wir von Vorgängen in der photographischen Schicht (vornehmlich Lichtdiffusion), welche im gleichen Sinne wirken, ab, so läßt sich die gefundene Änderung verursacht denken durch eine relative Zunahme der Halbwertsbreite  $\frac{db}{b} \cdot \frac{1}{A} = 5,5$  Proz. (der Ordnungsabstand  $A = 7,8 \cdot b$ ;  $b$  = Halbwertsbreite) bei einem Dublett von ursprünglich 50 Proz. Sattelhöhe und gleicher Intensität der Komponenten.<sup>1)</sup> Nehmen wir weiterhin an, daß  $b$  im Intervall zwischen den beiden Ordnungen linear zunimmt, so ergibt sich  $\frac{db}{dx} = 0,0083$ . Bezeichnen wir als Unsymmetrie

$$U = 2 \frac{b_2 - b_1}{b_2 + b_1} \quad (b_1 \text{ und } b_2 \text{ die Halbwertsbreiten der Komponenten}$$

zu beiden Seiten ihrer Mittellinie), so wird in unserem Falle  $U = 2$  Proz. Eine so geringe Unsymmetrie ist fast immer durch die spontanen Schwärzungsschwankungen in der photographischen Schicht vorhanden. Die an der kurzwelligen Komponente von  $H_\alpha$  beobachtete Unsymmetrie beträgt 40 bis 50 Proz., ist also keinesfalls durch die Zunahme von  $\tau$  zu erklären.

Unter den gleichen Annahmen wie oben läßt sich die Verschiebung abschätzen, die das Maximum einer breiten Einzellinie durch die Zunahme von  $\tau$  erfährt. Die Intensitätskurve der Linie habe die Gestalt

$$f(x) = h e^{-px^2}; \quad p = \frac{\ln 2}{b^2}.$$

1) Bei einem *Triplet* mit den Komponenten bei 0 (Intensität 0,832), bei  $\frac{1}{3}$  (Intens. 0,25) und bei 1 (Intens. 1) wird  $\frac{1}{A} \frac{db}{b}$  nicht wesentlich anders, nämlich 6,5 Proz. Die Intensitäten der Komponenten sind so gewählt, daß die resultierende Kurve gleich hohe Hauptmaxima und etwa 50 Proz. Sattelhöhe hat. Die Betrachtungen gelten nur angenähert, da die Voraussetzung der  $e^{-x^2}$ -Kurven nicht ganz zutrifft.

Es muß bei einer verbreiterten Wiedergabe der Linie die Gesamtintensität konstant bleiben:

$$I = h \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-px^2} dx = \text{const} = h \cdot b \cdot \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}},$$

so daß folgt:

$$f(x) = \frac{I}{b} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} e^{-\frac{x^2}{b^2} \ln 2}.$$

Als Verschiebung  $d\xi$  des Maximums ergibt sich:

$$\frac{d\xi}{b} = -\frac{\beta}{2 \ln 2}; \quad \beta = \frac{db}{dx}.$$

Mit den vorher benutzten Werten folgt  $\frac{d\xi}{A} = -8 \cdot 10^{-4}$  oder 0,2 Proz. vom Dublettabstand.

Es ist also schon die Verlagerung eines Maximums an der Grenze der Meßgenauigkeit, für die Fälschung des Dublett- abstandes kommt aber nur die Differenz der Effekte an den beiden Komponenten in Frage.

Platte 86 ist mit 19 Teilstrahlen aufgenommen, ist also ungünstiger als alle späteren Aufnahmen, die mit 29 Strahlen und einer besseren Lummerplatte gewonnen wurden; außerdem war die Belichtung sehr kräftig, so daß photographische Fehler- quellen verstärkt mitwirken.

Betreffs der von Hrn. van Cittert angeführten Fehler- quellen ist nun zu sagen: 1. Verstärkte Schrumpfung durch mangelhafte Auflösung muß, wenn in merklichem Maße vor- handen, durch Gang nachweisbar sein. 2. Nur Abnahme von  $\tau$  bewirkt zu großen Dublettabstand, Effekt nimmt ab, muß also Gang von 1. verstärken. 3. Relative Zunahme der Inten- sität nach außen ist bei genügend langen Platten nicht mög- lich; sie würde nach außen abnehmende Verengung bewirken. — Die *Unsymmetrie* durch Abnahme von  $\tau$  ist an der Grenze der Beobachtungsmöglichkeit. Die durch den normalen Inten- sitätsanstieg nach außen abnehmende Verengung ist leicht zu vermeiden (vgl. S. 586).

b) Bei einer Änderung der Temperatur ändert sich der Brechungsexponent und die Dicke der Lummerplatte. Dies hat eine Verschiebung des gesamten Interferenzstreifensystems zur Folge (6). Es ist also wesentlich, daß die Temperatur der

Planplatten sich während der Versuchsdauer nicht ändert. Durch die große Wärmekapazität des Behälters, in welchem die Lummerplatte sich befand, wurden die Temperaturschwankungen sehr stark verzögert. Die Zimmertemperatur wurde mehrere Stunden vor Beginn der Aufnahme nach Möglichkeit konstant gehalten. Wärmeaustausch durch Konvektion wurde durch Tücher, welche den ganzen Apparat einhüllten, unterdrückt.

Ändert sich trotzdem die Temperatur des Apparates während der Aufnahme, so hat man im allgemeinen eine unsymmetrische Verbreiterung zu erwarten — wenn nämlich die Temperaturänderung nicht gleichmäßig erfolgte oder die Intensität während der Versuchsdauer nicht konstant war — die aber beide Komponenten *gleichmäßig* treffen muß. Eine Änderung des Dublettabstandes kann nur dann eintreten, wenn neben der Änderung der Gesamtintensität eine beträchtliche Änderung des Intensitätsverhältnisses der Dublettkomponenten einhergeht. Ein solcher Effekt kann bei meinen Aufnahmen nur sehr geringfügig gewesen sein, denn es wurde stets auf Konstanz der Entladungsbedingungen geachtet, so daß eine merkliche Änderung des Intensitätsverhältnisses während einer Aufnahme nicht eintreten konnte.

#### § 9. Photographische Wiedergabe.

Bei der *photographischen Wiedergabe* der Intensitätsverteilung sind gleichfalls eine Reihe von Fehlerquellen vorhanden, welche jedoch sämtlich unwirksam gemacht werden können.

a) Bei der *Entwicklung* eines Dublettbildes mit geringer Einsenkung zwischen den Komponenten kann während der Entwicklung durch Konzentrationsgefälle der Entwicklungsflüssigkeit innerhalb der Gelatineschicht, wenn die Aufnahme stark belichtet wurde, vorübergehend die stärkste Schwärzung *nicht* mit den Stellen stärkster Belichtung zusammenfallen (Lau (13) und Gehrcke und Lau (5)). Bei genügend langer Entwicklung müssen sich diese Unterschiede ausgleichen. Ein derartiger Effekt kann auch nur dann auftreten, wenn durch schlechte Trennung der Dublettkomponenten in der unmittelbaren Nähe der schwärzesten Stellen die Schwärzungskurve



stark unsymmetrisch verläuft. Da bei den schlechtesten Bildern, welche in der vorliegenden Arbeit Verwendung fanden, die relative Sattelhöhe 70 Proz. beträgt, wird das Auftreten dieser Fehlererscheinung durch ausreichende Entwicklung mit Sicherheit vermieden. Es muß überdies das Vorhandensein des Effektes darin zum Ausdruck kommen, daß die verschiedenen Ordnungen einer Aufnahme, welche stets verschiedene Abstände der Komponenten aufweisen, systematische Unterschiede im Dublettabstand ergeben. Eine derartige Erscheinung konnte in keinem Fall beobachtet werden.

b) Für die richtige Wiedergabe der Intensitätsverteilung durch das Registrierphotometer muß der photometrische Spalt ( $ps$ ), d. h. der Querschnitt des Lichtbündels, welches die zu photometrierende Platte durchsetzt und auf die lichtelektrische Zelle fällt, eine bestimmte Größe besitzen. Ist der  $ps$  zu klein, so wird das Plattenkorn in der Registrierkurve zum Ausdruck kommen und sich in einer großen Zahl kleiner Zacken und Unregelmäßigkeiten an derselben äußern. Bei den in dieser Arbeit benutzten Platten mußte der  $ps$  aus der Platte eine Fläche von mindestens 0,1—0,08 qmm ausschneiden, wenn die Wirkung des Kornes unterdrückt werden soll.

Die Breite der  $ps$  muß so gewählt werden, daß sich innerhalb desselben die Schwärzung auf der zu photometrierenden Platte nur unwesentlich ändert, wenn anders eine unverzerrte Wiedergabe der Schwärzungskurve erfolgen soll. Man erkennt leicht, daß eine beispielsweise rechteckige Intensitätsverteilung mit einem Spalt photometriert, dessen Breite gleich derjenigen der Linie ist, eine Kurve von der Gestalt eines Dreiecks liefert.

Durch zu große Spaltbreite kann auch eine *Verschiebung* des Maximums einer unsymmetrischen Kurve entstehen. — Bei der Registrierung an meinen Platten betrug die Länge des  $ps$  2 mm, die Breite 0,05—0,035 mm. An und für sich ist es günstiger, einen längeren Spalt zu verwenden, es ließen sich aber die Interferenzstreifen zum Teil nicht in größerer Länge aufnehmen.

Bei der Photometrierung sind Fehler an der Form der Kurve und der Lage der Maxima zu vermeiden, wenn man dem  $ps$  die zweckentsprechende Form erteilt.



## § 10. Messung und Auswertung.

Es sind endlich noch die Fehler zu besprechen, welche bei der *Messung* und *Auswertung* der Registrierkurven entstehen können.

a) Da bei jeder Platte mehrere (meist acht) Ordnungen verwertet werden können, so werden sich die Fehler, die durch *Unregelmäßigkeiten der Kurven* und die dadurch bedingte Unsicherheit der Einstellung verursacht sind, in Abweichungen der an einer Platte erhaltenen Werte untereinander äußern. Es ist hier vor allem zu untersuchen, ob *systematische* Fehler zunächst bei der *Einstellung* auf das Maximum denkbar sind.

Bei einer symmetrischen Kurve, die nicht durch Plattenfehler oder andere Störungen deformiert ist, ist die Einstellung vollkommen sicher. Eine Unsicherheit tritt in praxi durch die Unregelmäßigkeiten in der Schwärzung ein, welche jedoch mit der gleichen Wahrscheinlichkeit auf der einen wie auf der anderen Seite des Maximums auftreten können. Wenn die Zahl solcher Störungen an einer Kurve gering ist, so ist es für die Einstellsicherheit nicht von Belang, an welcher Stelle sie auftreten. Ist z. B. die Spitze einer sonst symmetrischen Kurve völlig deformiert, so ist trotzdem die Messung der Schwerpunktsabszisse nach dem S. 573 beschriebenen Verfahren durch eine einzige Einstellung mit unbeeinträchtigter Sicherheit möglich. Anders liegen die Verhältnisse an unsymmetrischen Kurven, an welchen die Lage des Maximums festgestellt werden soll. In einem solchen Falle stimmt die Abszisse des Kurvenschwerpunktes keineswegs mit derjenigen des Maximums überein. Es überdecken sich hier die Spiegelbilder der Kurven nur in dem oberen Teil in unmittelbarer Nachbarschaft der Spitze.

Man müßte, wenn man das früher benutzte Verfahren anwenden will, die Mittellinie der Kurve messen und — wenn dies in der Nähe der Spitze nicht möglich ist — auf das Kurvenmaximum extrapolieren; dazu wäre es aber notwendig, wenn man für die Extrapolation rationelle Gesichtspunkte gewinnen wollte, über die spezielle Form der Kurve gewisse Annahmen zu machen. Dieses Verfahren ist umständlich und verspricht keine zuverlässigen Resultate.

Ich habe mich daher, auch wenn die Kurven stark unsymmetrisch waren, darauf beschränkt, die Spiegelbilder so übereinander zu bringen, daß ihre Maxima zusammenfielen. Wenn in nächster Umgebung der Spitze eine zufällige Deformation den Kurvenverlauf störte, war die Messung mit einer gewissen, unter Umständen beträchtlichen Unsicherheit behaftet. Es gibt hier keine andere Möglichkeit als die einer Wiederholung der betreffenden Aufnahme. Da sich dies aber beliebig oft ausführen läßt, so ist die Störung des Kurvenverlaufes durch spontane Schwärzungsschwankungen in der Platten-schicht praktisch nicht als eine Fehlerquelle zu bezeichnen. Systematische Fehler können auf diesem Wege nicht Eingang in die Messung finden, es wird nur die Sicherheit der Resultate für unsymmetrische Komponenten geringer als für symmetrische.

b) Ein weiterer Fehler ist bedingt durch die Gestalt der *B*-Linien, die in § 5c erläutert wurde. Es müssen nämlich die Kurvenmaxima im System der *B*-Linien gemessen werden, nicht, wie es bei dem Überdeckungsverfahren geschieht, in einem rechtwinkligen Parallelkoordinatensystem. Die wirklichen Maxima der Kurven liegen dort, wo die Linien  $B_1$  und  $B_2$  in Fig. 7 die Kurvengipfel berühren.

Bezeichnen wir mit  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  die Neigungswinkel von  $B_1$  und  $B_2$  in den Berührungspunkten, mit  $r_1$  und  $r_2$  die Krümmungsradien der Kurvengipfel, so ist der Fehler

$$\Delta = r_1 \sin \varphi_1 - r_2 \sin \varphi_2.$$

Es ist der Fehler also desto größer, je stärker die Krümmung der *B*-Linien ist und je mehr sich der Krümmungsradius der Kurvengipfel innerhalb eines Dubletts ändert. Der erste Einfluß ist erheblich nur bei stark geschwärzten Platten, der zweite ist zu vermeiden, wenn man bei flachen Maximis die Ordnungen nahe dem streifenden Austritt fortläßt. Die Fehlerquelle wirkt im Sinne einer nach außen abnehmenden Verengung des Dubletts.

Um eine Vorstellung von der Größenordnung zu geben, sei ein Zahlenbeispiel angeführt. Es ergibt sich für Platte 86  $H_\alpha$  Ordnung 1 (Fig. 11) als Korrektur 3 Proz.; die Ordnung wurde nicht verwertet. Für die zweite Ordnung der gleichen Aufnahme ergibt sich 0,7 Proz. Die Messung der Krümmungs-

radien der Kurvenspitzen kann nicht einwandfrei erfolgen, es ist nur eine Überschlagsrechnung möglich.

c) Es mag hier noch eine Fehlerquelle erörtert werden, welche bei der Berechnung der Resultate aus den gemessenen Abständen der Komponenten und der Ordnungen auftreten kann, obwohl sie bei den von mir angewendeten Methoden ausgeschlossen war.

Zur Berechnung einer Wellenlängendifferenz zweier Interferenzstreifen kann man sich entweder der Abstände benachbarter Ordnungen oder aber der absoluten Austrittswinkel bedienen, und zwar benötigt man dann nur die zu den beiden zu messenden Streifen gehörenden Winkel. Das letztere Verfahren ist in mancher Hinsicht bequemer, weil mit einem ge-



Fig. 11.

ringeren Aufwand an Rechenarbeit auszuführen. — Die Bestimmung der absoluten Austrittswinkel geschieht in einfacher Weise durch Messung des Abstandes zweier korrespondierender Streifen, welche zu beiden Seiten der Lummerplatte ausgetreten waren und ergibt sich als der halbe Quotient eben dieses Abstandes und der Objektivbrennweite. Diese Berechnung hat zur Voraussetzung, daß die Plattenebene in die Brennebene der Kameralinse fiel. Eine Lummerplatte hat im allgemeinen die Eigenschaft, daß die von ihr erzeugten Interferenzstreifen im Endlichen liegen. Will man sie mit der Kamera scharf abbilden, so muß der Auszug verändert, die photographische Platte aus der Brennebene entfernt werden. Man begeht nun leicht den Fehler, zur Berechnung der Austrittswinkel an die Stelle der Brennweite  $f$  die Größe  $f + v$  zu setzen, wenn  $v$  die Bildverschiebung aus dem Brennpunkt ist. Eine einfache Überlegung zeigt, daß dies nicht zulässig sein kann.

Die Abbildung der Interferenzstreifen durch Lummerplatte und Objektiv kann man sich durch folgendes Schema ersetzt

denken: die Interferenzstreifen mögen reell im Unendlichen vorhanden sein und durch eine Linse an eben der Stelle abgebildet werden, wo die Lummerplatte sie erzeugte. Diese Linse ist an den Ort der Lummerplatte (etwa ihrer Mitte) zu setzen. Das System Hilfslinse—Objektiv muß nun die Interferenzen abbilden und zwar im gemeinsamen Brennpunkt, als welchen wir nun die Bildebene der Kamera aufzufassen haben. Die Brennweite des Systems, welche zur Berechnung der Austrittswinkel verwandt werden muß, ließe sich aus den Brennweiten von Hilfslinse und Objektiv unter Berücksichtigung ihres gegenseitigen Abstandes gewinnen, wenn dieser Abstand sowohl wie die Brennweite der Lummerplatte nicht unbekannt wären.

Man muß daher die Bildweite bei Lummerplatten mit Focaleigenschaft aus der Aufnahme selbst berechnen (vgl. S. 575). Die Differenzen zwischen dem Abstand Objektiv—Bildebene und der wahren Bildweite können sehr erheblich sein. Bei einer Lummerplatte mit einer Brennweite von ungefähr — 16 m und 26 cm Durchmesser, deren Mitte vom Kameraobjektiv 25 cm entfernt war, ergab sich bei einer Kameraabrennweite von 85 cm die Bildweite zu 87,8 cm, während der Abstand der Bildebene vom Objektiv 89,7 cm betrug. Bei Verwendung dieses Wertes zur Berechnung der absoluten Austrittswinkel würde das Resultat um 4,3 Proz. gefälscht werden. (Die Brennweite geht quadratisch in die Formel zur Berechnung der  $\Delta v$  ein.)

#### § 11. Gestalt der Intensitätsverteilungskurven.

##### a) *Unsymmetrie bei $H_a$ .*

Die auf Tafel VI in Bild a, b, c wiedergegebenen Registrierkurven von  $H_a$  bei verschiedenen Entladungsbedingungen zeigen eine augenfällige Unsymmetrie der kurzwelligen Dublett-komponente im Sinne eines flacheren Abfalles nach langen Wellen. Fig. 12 zeigt, wie deutlich die Unsymmetrie bei Überdeckung der Spiegelbilder in Erscheinung tritt. In Fig. 12a sind die Bilder ( $l$  und  $l'$ ) einer langwelligen Komponente zur Deckung gebracht; sie sind nahezu vollständig symmetrisch. Bei der kurzwelligen Komponente dagegen laufen die beiden Bilder ( $k$  und  $k'$ ) unmittelbar unter dem Gipfel weit auseinander. Fig. 13 gibt die wahre Intensitätsverteilungs-

kurve (nach dem § 5c beschriebenen Verfahren errechnet) von Aufnahme 131  $H_\alpha$  wieder.

Die Unsymmetrie wurde bei allen Aufnahmen mit drei verschiedenen Lummerplatten gefunden; sie zeigte sich qualitativ unabhängig von der Dicke der leuchtenden Gasschicht (7–120 mm), von der Stromdichte (0,2–0,04 Amp./qcm), vom

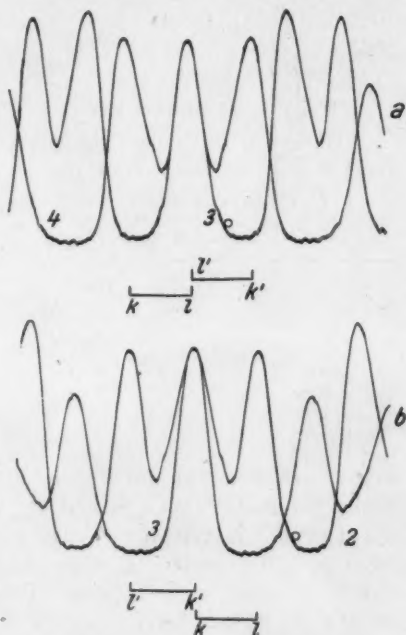


Fig. 12a u. b.

Gasdruck (0,2–0,015 mm Hg) und vom Sauerstoffzusatz (0 bis 30 Proz.). Sie ist mithin als reell zu betrachten.

Bei  $H_\beta$  tritt eine Unsymmetrie im gleichen Sinne, aber sehr viel schwächer, bei  $H_\gamma$  kaum merklich auf. Die übrigen Linien zeigen symmetrischen Kurvenverlauf (vgl. Tafel VII).

b) Das Intensitätsverhältnis der Dublett Komponenten ( $I_k =$  Intensität der kurzwelligen,  $I_l$  der langwelligen Komponenten) ist von den Entladungsbedingungen abhängig. Diese Tatsache wurde bereits von Gehrecke und Lau (5) bemerkt. Die Ab-

hängigkeit vom Gasdruck ist stärker als die von der Stromdichte.  $H_\alpha$  zeigt die größte Abhängigkeit, die bei den übrigen



Fig. 13.  $H_\alpha$  entzernte Kurve.

Linien mit zunehmender Gliednummer schnell geringer wird. Tab. 4 gibt einige Werte, die bei nahezu gleicher Stromdichte und verschiedenen Drucken gewonnen wurden.

Tabelle 4.

Druck in mm	$I_h/I_l$			
	0,22	0,08	0,05	0,015
$\alpha$	0,96	1,08	1,12	1,29
$\beta$	0,96			
$\gamma$	0,97			
$\delta$	1,08		0,99	
$\epsilon$	1,08			

c) Auf die *Halbwertsbreite* ist aus den Kurven erst dann ein sicherer Schluß zu ziehen, wenn es gelingt, alle Komponenten, die zu der gewonnenen Intensitätskurve beitragen, analytisch zu trennen. Wie weiter unten zu zeigen, ist diese Trennung vorerst nur bis zu einem gewissen Grade und nur bei  $H_\alpha$  möglich. Es ergibt sich bei vorsichtiger Schätzung an Nr. 131  $H_\alpha$  eine Halbwertsbreite von 0,07 Å.-E. bei Längsbeobachtung und 0,047 Amp./qcm in Wasserstoff mit 20 Volumproz. Sauerstoff; Glasrohr von 7 mm innerem Durchmesser und 0,25 mm Wandstärke in flüssigem Sauerstoff, der unter Atmosphärendruck siedete. Die Temperatur im Rohr aus der Linienbreite unter der Annahme reiner Dopplerverbreiterung ist etwa 230° Kelvin, also 140° über der Temperatur des Bades.

#### § 12. Abstandsmessung.

Tab. 5 gibt die Resultate einiger Abstandsmessungen wieder. Die Aufnahmen wurden alle bei nahe dem gleichen

Druck gemacht. Die Stromdichte war aber bei den höheren Gliedern größer, um die Belichtungszeit abzukürzen. Die angegebenen Werte sind in keiner Hinsicht korrigiert, sondern durch unmittelbare Bestimmung des Abstandes der Kurvenmaxima erhalten. Da die Trennung mit wachsender Laufzahl immer schlechter wird, würde die Korrektur des Schrumpfungseffektes die Werte in steigendem Maße erhöhen. Es zeigt sich aber auch ohne Korrektur eine Zunahme der gemessenen  $\Delta\nu$  von  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ .

Tabelle 5.

Linie	Nr. der Aufnahme	Linsenplatte	Druck in mm	Milliamper. qcm	Extremwerte		Zahl der Einzelwerte	Mittel
					min.	max.		
$\alpha$	123a	G	0,23	89	0,314	,317	8	0,316 cm <sup>-1</sup>
$\beta$ {	67	I	0,22	79	0,315	,322	8	0,317
	68	I	0,22	79				
$\gamma$ {	78	A	0,22	47	0,325	,338	11	0,328
	81	A	0,22	79				
$\delta$ {	80	A	0,22	79	0,318	,326	9	0,322
	82	A	0,22	86				
$\epsilon$	82	A	0,22	86	0,318	,329	7	0,324

Es ist aber, da die an  $H_\alpha$  gefundene Unsymmetrie auf einen komplexen Bau zum mindesten dieser Linie hindeutet, die Abstandsmessung nur von bedingtem Wert. Um einen Vergleich mit der Sommerfeldschen Theorie anstellen zu können, muß zunächst die von dieser erwartete Linienstruktur diskutiert werden.

### § 13. Die Theorie von Sommerfeld-Kramers.

#### a) Das feldfreie Dublett.

Für die völlig unbeeinflussten Dubletts fordert die Theorie Linienanordnungen, wie sie in Fig. 14 wiedergegeben worden sind. Die Länge der Linien gibt die nach dem Korrespondenzprinzip berechneten Intensitäten an. Die Abstände der Hauptkomponenten sind:

$\alpha$	0,329 cm <sup>-1</sup>
$\beta$	0,350
$\gamma$	0,357
$\delta$	0,360
$\epsilon$	0,362

Es treten bei allen Balmerlinien nach dem Auswahlprinzip nur drei Komponenten auf, von denen die eine nur sehr geringe Intensität besitzt ( $1/125$  der stärksten bei  $H_\alpha$ ,  $1/52$  bei  $H_\beta$ ).

b) Bei der elektrischen Anregung eines Atoms zum Leuchten sind elektrische Felder vorhanden; einmal der konstante Potentialgradient innerhalb der positiven Säule, in der beobachtet wird, andererseits Felder schnell wechselnder Stärke und Richtung von benachbarten Atomen und Molekülen.

H. A. Kramers (12) hat die Theorie der elektrischen Beeinflussung der Wasserstofflinien für zwei Grenzfälle ausgeführt, nämlich für sehr schwache Felder, wenn die Linienverschiebungen

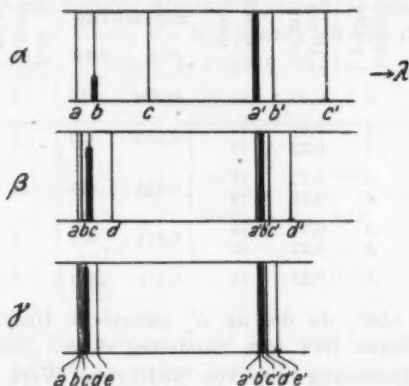


Fig. 14.

als klein zum gegenseitigen Abstände der Feinstrukturkomponenten aufzufassen sind; die Aufspaltungen sind dem Quadrat der elektrischen Feldstärke und der fünften Potenz der Hauptquantenzahl proportional. Der andere Fall sehr starker Felder, wenn die Aufspaltung groß gegen den Dublett Abstand ist, ist mit dem früher von Epstein behandelten identisch. Die Intensitäten, mit welchen die Komponenten auftreten sollen, sind von Kramers nach dem Korrespondenzprinzip berechnet worden. Bei sehr starkem Feld stimmt die Theorie hinsichtlich der Anordnung und Intensität der Linien vollkommen mit den Beobachtungen von J. Stark überein, für schwache Felder war eine Prüfung bisher nicht möglich.

c) Um einen Vergleich mit der Theorie anstellen zu



können, ist die Kenntnis der *Feldstärken* notwendig, die bei meinen Aufnahmen wirksam waren. Der Potentialgradient in der positiven Säule kann 10 Volt/cm nicht überschritten haben, denn es wurde bei 120 cm Rohrlänge eine Klemmenspannung von 1200 Volt gemessen und an der Kathode ist der Spannungsabfall größer als an anderen Stellen der Röhre. Eine Abschätzung der zwischenmolekularen Störungfelder ist schwer zu gewinnen. Unter der Annahme, daß nur Wasserstoffmoleküle wirksam sind, liefert die Theorie von Holtsmark(8) 0,5 Volt/cm mittlere Feldstärke. Da die Größe der elektrischen Aufspaltung mit wachsender Hauptquantenzahl zunimmt, kann man aus

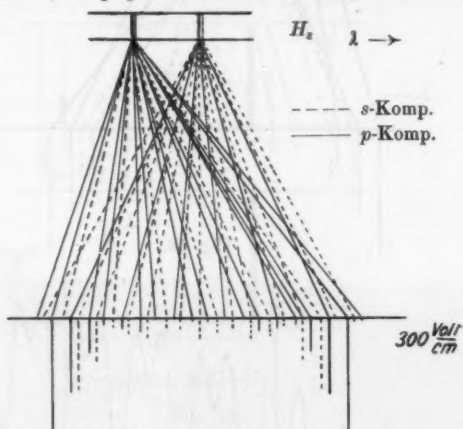


Fig. 15.

dem Aussehen von  $H_e$ , der höchsten beobachteten Linie, eine Abschätzung der maximalen Feldstärke gewinnen. Bei  $H_e$  ist der Fall schwacher Felder bereits bei 3 Volt/cm sicher nicht mehr gültig. Man darf annehmen, daß bei 300 Volt bereits der Fall starker Felder anwendbar ist. Fig. 15 zeigt das Aufspaltungsbild, in Fig. 16 sind der Übersichtlichkeit halber nur die starken Komponenten gezeichnet. Die Interpolation ist zwar nur näherungsweise gültig, sie läßt aber erkennen, daß bei 100 Volt/cm von einem Dublett nichts mehr zu sehen sein kann. Demgegenüber zeigt Fig. 17 bei  $H_e$  noch ein gut getrenntes Dublett, woraus der Schluß zu ziehen ist, daß die wirksame Feldstärke sicher kleiner als 100 Volt/cm war. Die

weitere Diskussion wird sich im wesentlichen auf  $H_\alpha$  beschränken, da hier die elektrischen Felder am wenigsten Veränderungen bewirken.

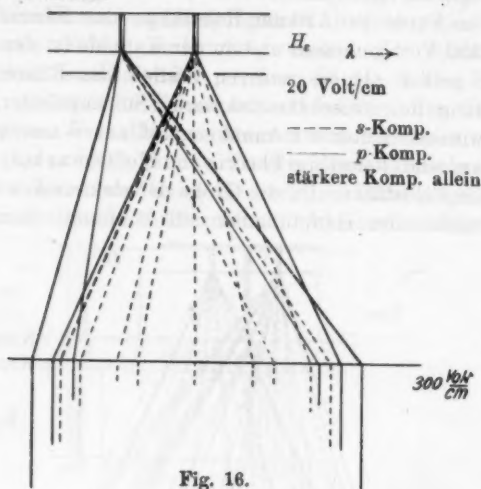


Fig. 16.

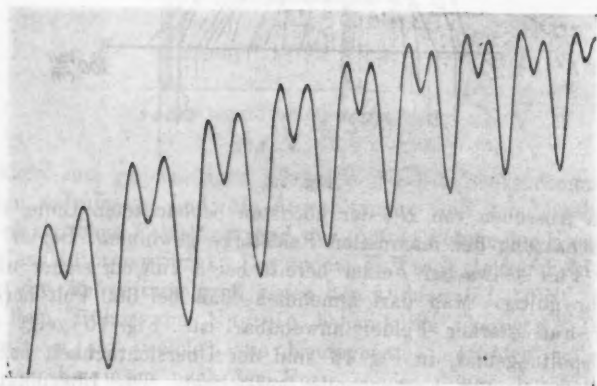


Fig. 17.

 $H_e \quad \lambda \rightarrow$ 

Für  $H_\alpha$  hat Kramers die theoretischen Intensitätsverhältnisse bei 100 Volt/cm angegeben. Es tritt hier bei dieser Feldstärke noch keine Aufspaltung oder Verschiebung der Komponenten ein. Die Wirkung des Feldes äußert sich nur

im Auftreten von Komponenten, die im feldfreien Zustande verboten sind und in einer geringfügigen Änderung der Intensitätsverhältnisse an den übrigen Linien (Fig. 18). Zwischen  $b$  und  $a'$  liegt um ein Drittel des Abstandes  $a' - b$  von  $b$  entfernt die im feldfreien Zustande verbotene Komponente  $c$ . Die an der kurzwelligen Gruppe beobachtete Unsymmetrie läßt sich durch das Auftreten von  $c$  qualitativ erklären. Die Komponenten  $a$  und  $b'$  liegen zu nahe an  $b$  bzw.  $a'$ , als daß sie sich bei der bisherigen Breite der Linien bemerkbar machen könnten. Dagegen ist an der Stelle von  $c'$  eine schwache Unsymmetrie an der beobachteten Kurve zu erkennen. Was

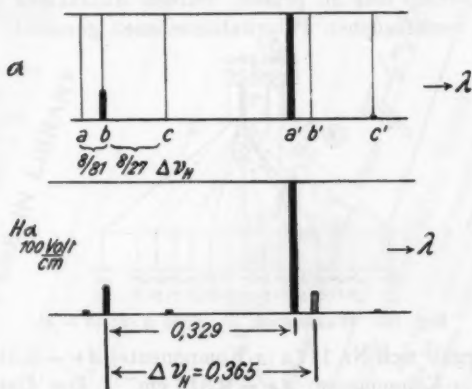


Fig. 18.

aber die Intensitätsverhältnisse besonders der Hauptkomponenten  $b$  und  $a'$  betrifft, so stimmt die Theorie nicht mit dem experimentellen Befund überein. Es war ja die kurzwellige Gruppe im allgemeinen stärker, als die langwellige. Dazu ist zu bedenken, daß die Theorie für die hier mitwirkenden zeitlich inkonstanten und räumlich stark inhomogenen Felder nicht gelten muß, besonders soweit es sich um die Abschätzung der Intensitäten handelt.

Da die zwischenmolekularen Felder vom Gasdruck abhängen müssen, ist es möglich, ihre Stärke zu verändern und so Anhaltspunkte zur Prüfung der Theorie zu gewinnen. — Der Potentialgradient innerhalb der positiven Säule ändert sich nur in geringem Maße mit den Entladungsbedingungen.

#### § 14. Prüfung der Theorie durch Variation der Entladungsbedingungen.

a) Fig. 19 zeigt den Starkeffekt an  $H_a$  nach Kramers. Man erkennt, daß die Komponente  $c$ , welche die Unsymmetrie bewirken sollte,  $\pi$ -polarisiert ist. Wenn ihr Auftreten wenigstens zum Teil durch den Potentialgradienten innerhalb der positiven Säule bewirkt wird, muß bei Querbeobachtung die Stärke der Unsymmetrie in verschiedenen Polarisationsrichtungen verschieden sein; es muß sich auch im Dublett Abstand ein Unterschied zeigen, denn  $c$  wird das Maximum der kurzwelligen Gruppe je nach den relativen Intensitäten mehr oder weniger verlagern. Um dies zu prüfen, wurden Aufnahmen quer zur Röhre in verschiedenen Polarisations Ebenen gemacht.

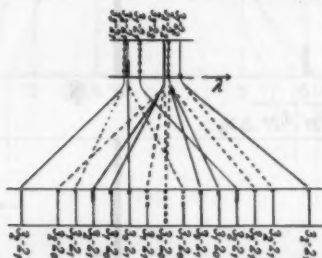


Fig. 19. Wasserstoff,  $H_a$ , 6562 Å.-E. (3 - 2).

Es ergab sich Nr. 111 a ( $\pi$ -Komponente)  $\Delta \nu = 0,315 \text{ cm}^{-1}$ ; Nr. 111 b ( $\sigma$ -Komponente)  $\Delta \nu = 0,316 \text{ cm}^{-1}$ . Der Unterschied liegt innerhalb der Fehlergrenzen. Die Stärke der Unsymmetrie ist bei beiden Aufnahmen genau die gleiche. Es hat also der Potentialgradient nur einen unmerklichen Einfluß, die wesentliche elektrische Wirkung geht von den zwischenatomaren Feldern aus.

b) Nachdem so nachgewiesen war, daß die zwischenatomaren Felder ausschlaggebend sind, wurde ihre Wirkung durch Druckänderung in möglichst weiten Grenzen variiert. — Es ist mit wachsender Feldstärke zunehmende Intensität für  $c$ , besonders aber (nach Kramers) für  $b'$  zu erwarten.  $b'$  liefert nach Fig. 19 einen Beitrag zu der starken Mittelkomponente im endgültigen Aufspaltungsbilde und ist auch in Fig. 18 bei 100 Volt/cm wesentlich stärker als  $c$  gezeichnet. Außerdem soll auch  $a$  etwas stärker als  $c$  auftreten. Wie sich die Maxima der Dublettgruppen mit steigender Feldstärke verschieben

werden, ist nicht vor auszusehen, da die beobachteten Intensitäten nicht genau mit den berechneten übereinstimmen. Die Komponente  $b'$  bietet die Möglichkeit, die bisher unerklärliche Druckabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses  $I_k/I_l$  zu verstehen. Wenn nämlich  $b'$  mit wachsender Feldstärke gegenüber den anderen Komponenten schnell an Intensität gewinnt, wird die langwellige Gruppe stärker,  $I_k/I_l$  kleiner werden. Tab. 7 zeigt, wie genau  $I_k/I_l$  dem Druck folgt. Es zeigt auch  $\Delta\nu$  einen regelmäßigen Gang und durchläuft bei  $p = 0,08$  mm und  $0,04$  Amp./cm<sup>2</sup> ein Maximum, das vom theoretischen Wert um  $-3$  Proz. abweicht. Ob der Gang reell ist, konnte noch nicht geprüft werden. Er übersteigt kaum die Meßgenauigkeit.

Tabelle 7.

Nr. d. Aufnahme	Lummer- platte	mAmp. cm <sup>2</sup>	Druck in mm	$I_k/I_l$	$\Delta\nu_{  }$
123 a	G	39	0,23	1,00	0,316
123 b	G	39	0,13	1,05	0,318
126 a	G	39	0,10	1,06	0,319
126 b	G	39	0,09	1,07	0,320
124	A	39	0,08	1,08	0,319
121	G	42	0,035	1,15	0,317
131	G	47	0,015	1,29	0,313

Tab. 8 enthält eine Reihe von Aufnahmen in Querbeobachtung und  $\pi$ -Polarisation, die von dem Aufspaltungsbilde durch das Entladungsfeld nur die  $\pi$ -Komponenten zeigen können, wie die Längsaufnahmen. Ein systematischer Unterschied zwischen beiden Beobachtungsrichtungen konnte trotz sorgfältiger Prüfung gerade dieses Punktes nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Die Stromdichte war bei Queraufnahmen wesentlich höher als bei Längsaufnahmen, es ist daher  $I_k/I_l$  bei gleichem Druck in Tab. 8 kleiner, als in Tab. 7.

Tabelle 8.

Nr. d. Aufnahme	mAmp. cm <sup>2</sup>	Druck in mm	$I_k/I_l$	$\Delta\nu_{\perp}$
119	190	0,03	1,04	0,316
120 b	156	0,04	1,07	0,317
120 a	164	0,02	1,08	0,316

Um ein Urteil über die Zuverlässigkeit der angegebenen Werte zu ermöglichen, sind von einigen Aufnahmen die ge-

gemessenen Einzelwerte angeführt (Tab. 9). Am wenigsten zuverlässig von allen Aufnahmen an  $H_a$  sind 124 und 131.

Tabelle 9.

Nr. d. Aufn.	123 a	123 b	126 a	126 b	124	131
Beob. Richtg.	längs	längs	längs	längs	längs	längs
Druck	0,23 mm	0,13	0,10	0,09	0,08	0,015
Stromdichte	39 $\frac{\text{mAmp.}}{\text{cm}^2}$	39	39	39	39	47
O <sub>2</sub> -Zusatz	10 Vol.-Proz.	10	30	0	12	20
Bel. Zeit	30 Min.	30	40	100	30	110
Ordnung	$\Delta \nu$	$\Delta \nu$	$\Delta \nu$	$\Delta \nu$	$\Delta \nu$	$\Delta \nu$
5	0,316	0,319	0,319	0,320	0,324	0,315
4	7	8	21	22	23	2
3	6	7	21	22	20	4
2	4	7	19	21	14	1
2	7	7	18	20	17	5
3	7	9	19	19	17	3
4	7	9	20	20	17	1
5	5	8	—	17	22	4

c) Das eigentliche Ziel der Arbeit, die Bestimmung des Sommerfeldschen  $\Delta \nu_H$  wäre nur erreichbar, wenn man die

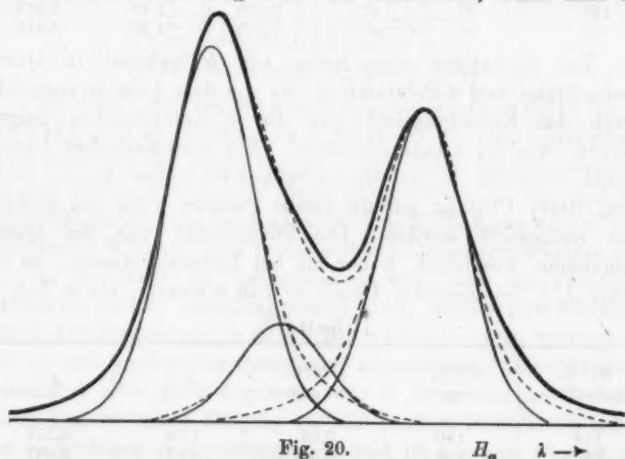


Fig. 20.

Intensitäten aller sechs Komponenten (Fig. 18) messen könnte. Bei allen bisherigen Arbeiten ist stillschweigend vorausgesetzt worden, daß der gemessene Abstand der Gruppen identisch

sei mit dem Abstand der Komponenten  $ba'$ , die nach der Theorie im feldfreien Zustande allein mit merklicher Intensität auftreten sollen und deren Abstand zu  $0,329$  erwartet wird.

Es ist sicher nachgewiesen das Auftreten von  $c$  durch die Unsymmetrie und sehr wahrscheinlich das von  $b'$  durch die Druckabhängigkeit von  $I_k/I_i$ . Die Abstände  $ab$  und  $a'b'$  sind bei der bisherigen Breite der Linien zu klein, um getrennt werden zu können.

Nimmt man zunächst an, daß die gefundene Intensitätsverteilung hervorgerufen wird durch drei Komponenten, die den theoretischen  $b$ ,  $c$  und  $a'$  entsprechen, in den theoretischen Abstandsverhältnissen  $bc:ba' = 1:3,745$ , so lassen sich die Intensitätsverhältnisse aller drei Komponenten und die absoluten Abstände näherungsweise bestimmen (Fig. 20).<sup>1)</sup>

Da die Maxima der beiden Liniengruppen des Dubletts durch  $a$  und  $b'$  nach außen verschoben werden, so ist der Abstand von  $ba'$  jedenfalls kleiner als der gemessene Abstand der resultierenden Maxima — nach Beseitigung der Wirkung

1) Es ist in Fig. 20 der Versuch gemacht, die gefundene Intensitätsverteilung ( $H_\alpha$  Platte 131, vgl. Taf. VIa, stark ausgezogen) durch Addition dreier  $e^{-x^2}$ -Kurven (dünn ausgezogen) in dem Abstandsverhältnis  $1:3,745$  darzustellen (die errechnete Kurve ist stark gestrichelt). Die Intensitäten, die Lage und die Halbwertsbreite der Komponenten wurden so gewählt, daß die errechnete Kurve mit der empirischen die Lage und Höhe der resultierenden Maxima und die Höhe an der Stelle der Komponente  $c$  gemeinsam hatte. Gleichzeitig mußten auch die Sattelhöhen übereinstimmen. Da die Lummerplatte den Fuß einer Linie stets verbreitert wiedergibt, war es nicht möglich, die Zerlegung mit reinen  $e^{-x^2}$ -Kurven zu erzielen. Es wurde daher der Abfall auf der kurzwelligen Seite als durch keine Komponente gestört angenommen und die hier gefundene Abweichung gegen die  $e^{-x^2}$ -Kurve proportional an allen drei Komponenten angebracht (dünn gestrichelt). Das Verfahren ist reichlich unsicher und verspricht erst bei schärferen Linien Erfolg. Es wurde daher nur in einem Falle angewendet, vor allem, um die Verengung des gemessenen Abstandes durch  $c$  zu ermitteln. Diese Verengung wurde nach der wiedergegebenen Kurve zu 4 Proz. bestimmt, so daß der Abstand der resultierenden Maxima nach Befreiung von dieser Störung in dem einen Falle  $0,326 \text{ cm}^{-1}$  wäre. — Außerdem zeigt sich auch auf der langwelligen Seite der Intensitätskurve eine merkliche Abweichung, die durch das Auftreten auch der Komponente  $c'$  erklärt werden kann. — Ich möchte an dieser Stelle Frl. cand. phys. A. Schrammen für wertvolle Hilfe bei den beschriebenen Rechnungen meinen Dank aussprechen.

von  $c$  — und zwar um  $11 \left( \frac{I'_b}{I'_a + I'_b} + \frac{I_a}{I_a + I_b} \right)$  Prozent von  $a' b$  ( $I_a, I_b, \dots$  die Intensitäten der entsprechenden Komponenten  $a, b, \dots$ ).  $a$  wird nicht mit erheblicher Intensität erwartet, da sie im endgültigen Starkeffekt nur zwei sehr schwache Komponenten liefert; zur Bestimmung des Intensitätsverhältnisses von  $a'$  zu  $b'$  fehlt bisher jeder Anhaltspunkt.

Es ist zu erwarten, daß bei Kühlung mit flüssigem Wasserstoff die Linien schärfer werden, so daß sich  $a' b'$  durch eine Unsymmetrie der langwelligen Gruppe werden trennen lassen. — Ich hoffe, mit den Mitteln der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt die Versuche weiter führen zu können.

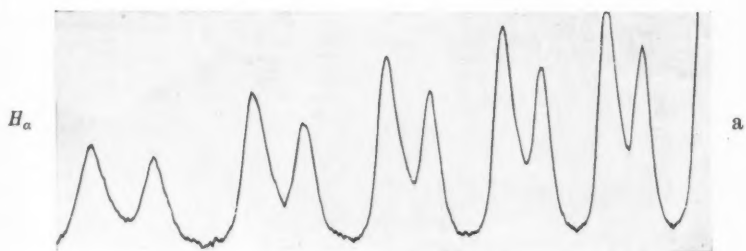
Wärmsten Dank schulde ich vor allem meinem verehrten Lehrer Hrn. Prof. K. Försterling, für stetes Interesse und Bewilligung aller Mittel Hrn. Geh.-Rat M. Wien, für wertvolle Anregungen den Herren Prof. H. Busch und Prof. G. Joos, ferner den Firmen C. Zeiss und Schott u. Gen., ohne deren Unterstützung die Ausführung der Arbeit kaum möglich gewesen wäre.

#### Literaturverzeichnis.

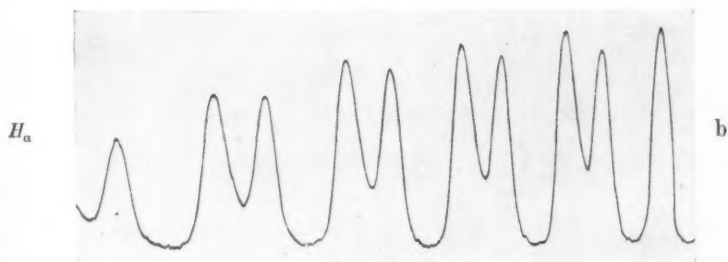
- 1) O. v. Baeyer, Phys. Ztschr. 9. S. 831. 1908.
- 2) P. H. van Cittert, Ann. d. Phys. 77. S. 372. 1925.
- 3) H. Ebert, Wied. Ann. 43. S. 790. 1891.
- 4) Ch. Fabry u. H. Buisson, Journ. de Phys. 5. II. S. 454. 1912.
- 5) E. Gehrcke u. E. Lau, Ann. d. Phys. 67. S. 388. 1922.
- 6) G. Hansen, Ztschr. f. wiss. Photozr. 23. S. 17. 1924.
- 7) G. Hansen. Ztschr. f. Phys. 29. S. 356. 1924.
- 8) J. Holtsmark, Ann. d. Phys. 58. S. 577. 1919.
- 9) L. Janicki, Ann. d. Phys. 76. S. 561. 1925.
- 10) P. P. Koch, Ann. d. Phys. 39. S. 705. 1912.
- 11) A. H. Kramers, Intens. of Spectral Lines. Kopenhagen 1919.
- 12) A. H. Kramers, Ztschr. f. Phys. 3. S. 221. 1920.
- 13) E. Lau, Phys. Ztschr. 25. S. 60. 1924.
- 14) J. C. Mc Lennan u. P. Lowe, Proc. Roy. Soc. A. 100. S. 217. 1921.
- 15) J. C. Mc Lennan u. G. M. Shrum, Proc. Roy. Soc. A. 105. S. 259. 1924.
- 16) A. A. Michelson, Phil. Mag. (5) 24. S. 466. 1887.
- 17) A. A. Michelson, Phil. Mag. (5) 34. S. 280. 1892.
- 18) H. Nagaoka, Y. Sugiura u. Mishima, Scient. Pap. of the Inst. of Phys. and Chem. Res. Vol. I. S. 217. 1924.
- 19) O. Oldenberg, Ann. d. Phys. 67. S. 69. 1922.
- 20) O. Oldenberg, Ann. d. Phys. 67. S. 253. 1922.
- 21) F. Paschen u. K. W. Meissner, Ann. d. Phys. 50. S. 933. 1916.
- 22) A. E. Ruark, Astroph. Journ. 58. S. 46. 1923.
- 23) R. W. Wood, Phil. Mag. (6) 44. S. 538. 1922.

(Eingegangen 27. Oktober 1925.)

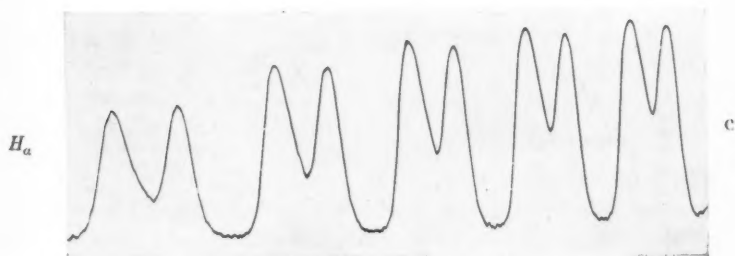




Nr. 131.



Nr. 106.



Nr. 126 b (oben).

$\lambda \rightarrow$

G. Hansen.

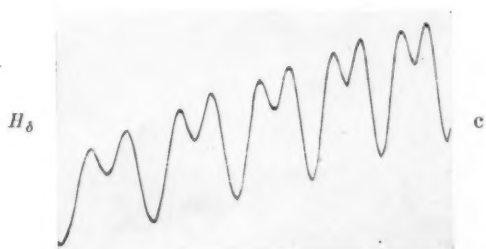




Nr. 133.



Nr. 88.



Nr. 69.

$\lambda \rightarrow$

G. Hansen.